



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월04일

(11) 등록번호 10-1864188

(24) 등록일자 2018년05월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 311/94 (2006.01) *C07D 405/12* (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7030763
- (22) 출원일자(국제) 2012년09월21일
 심사청구일자 2016년10월26일
- (85) 번역문제출일자 2013년11월20일
- (65) 공개번호 10-2014-0064729
- (43) 공개일자 2014년05월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/074998
- (87) 국제공개번호 WO 2013/042800
 국제공개일자 2013년03월28일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-207988 2011년09월22일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

W02011016582 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

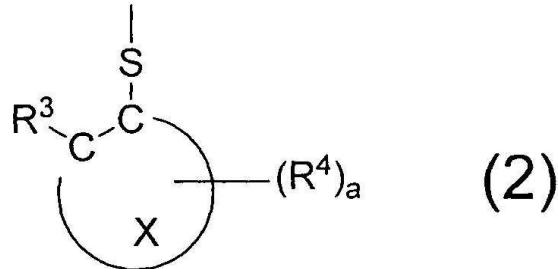
- (73) 특허권자
가부시끼가이사 도꾸야마
 일본 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1
- (72) 발명자
시미즈 야스토모
 일본국 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼
 가이사 도꾸야마 내
이즈미 시노부
 일본국 야마구치켄 슈난시 미카게쵸 1-1 가부시끼
 가이사 도꾸야마 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 반용병

(54) 발명의 명칭 **크로멘 화합물 및 경화성 조성물****(57) 요약**

인데노(2,1-f)나프토(1,2-b)피란 구조의 6위치 및/또는 7위치의 탄소 원자에 하기 식(2)



(식 중, 환X는, 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환이며, R³ 및 R⁴는, 각각, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X에 결합하는 복소환기, 할로겐 원자, 아릴옥시기 또는 아릴기이며, a는 0~4의 정수이다)으로 표시되는 함황 치환기를 가지고, 포토크로믹 특성이 뛰어나며, 또한, 고온하에 있어서의 안정성이 뛰어난 크로멘 화합물을 제공한다.

(72) 발명자

다케나카 준지

일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼
가이샤 도꾸야마 내

모모다 준지

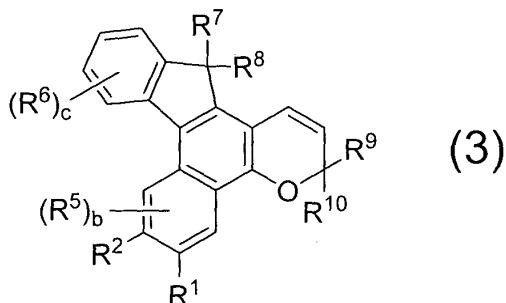
일본국 야마구치켄 슈난시 미카게초 1-1 가부시끼
가이샤 도꾸야마 내

명세서

청구범위

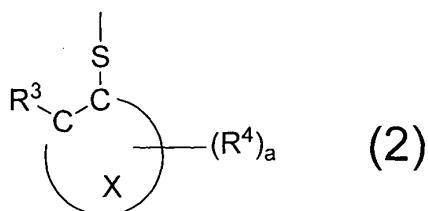
청구항 1

하기 식(3)으로 표시되는 크로멘 화합물.

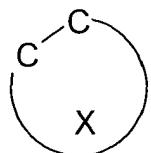


여기에서,

(i) R^1 및 R^2 는, 모두, 하기 식(2)



(식 중, 하기 식



으로 표시되는 환X는, 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환이며,

R^3 및 R^4 는, 각각 독립으로, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X에 결합하는 복소환기, 할로겐 원자, 아릴옥시기 또는 아릴기이며,

a는 0~4의 정수이며, a가 2~4인 경우에는 복수의 R^4 는 서로 동일해도 달라도 됨)

으로 표시되는 함황 치환기이거나,

(ii) R^1 은 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이며,

그리고 R^2 는 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 7위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이거나, 또는

(iii) R^2 는 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이며,

그리고 R^1 은 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를

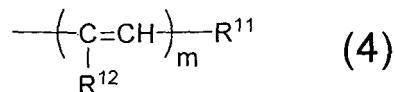
포함하고 또한 그 질소 원자에서 6위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이며,

R^5 및 R^6 은, 각각 독립으로, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 가지며 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 방향족환에 결합하는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기, 아릴기, 또는 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이며

R^7 및 R^8 은, 각각 독립으로, 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이며,

또한, R^7 및 R^8 은, 그들이 결합하는 13위치의 탄소 원자와 함께, 환원 탄소수가 3~20인 지방족 탄화수소환, 상기 지방족 탄화수소환에 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환, 환원 원자수가 3~20인 복소환, 또는 상기 복소환에 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환을 형성해도 되며,

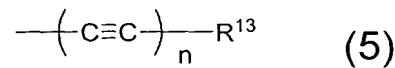
R^9 및 R^{10} 은, 각각 독립으로, 하기 식(4)



(식 중, R^{11} 은, 아릴기 또는 헤테로아릴기이며,

R^{12} 는, 수소 원자, 알킬기 또는 할로겐 원자이며,

m 은 1~3의 정수이다)으로 표시되는 기, 하기 식(5)



(식 중, R^{13} 은, 아릴기 또는 헤�테로아릴기이며,

n 은 1~3의 정수이다)으로 표시되는 기, 아릴기, 헤테로아릴기, 또는 알킬기이며,

또한, R^9 및 R^{10} 은, 그들이 결합하는 탄소 원자와 일체로 되어, 지방족 탄화수소환을 형성해도 되며,

b 는 0~2의 정수이며,

c 는 0~4의 정수이며,

b 가 2인 경우에는, 2개의 R^5 는 서로 동일해도 달라도 되며,

c 가 2~4인 경우에는, 복수의 R^6 은 서로 동일해도 달라도 된다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식(3)에 있어서, R^7 과 R^8 이 그들이 결합하고 있는 13위치의 탄소 원자와 함께 지방족 탄화수소환을 형성하고, 당해 지방족 탄화수소환은, 환원 탄소 원자수가 3~20이며, 그리고 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 아랄킬기, 아릴기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기를 가

쳐도 되는 크로멘 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 기재된 크로멘 화합물과 중합성 단량체를 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물.

청구항 5

그 내부에 제1항 또는 제3항에 기재된 크로멘 화합물이 분산한 고분자 성형체를 구성 부재로서 갖는 포토크로믹 광학 물품.

청구항 6

제5항에 있어서,

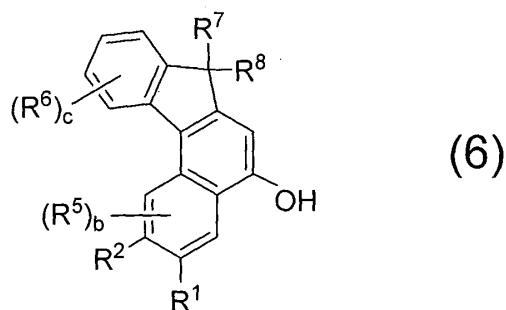
110°C의 온도 조건하에 12시간 보존한 후의 황변도 변화(ΔYI)가 2 이하이며, 광조사 시의 발색 색조가 변화하지 않는 포토크로믹 광학 물품.

청구항 7

적어도 1개의 면의 전부 또는 일부가 제1항 또는 제3항에 기재된 크로멘 화합물이 분산한 고분자막으로 피복된 광학 기재를 구성 부재로서 갖는 광학 물품.

청구항 8

하기 식(6)



(식 중, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , b 및 c의 정의는 제1항에서의 식(3)과 같음)으로 표시되는 나프톨 화합물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 신규인 크로멘 화합물 및 그 이용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포토크로미즘이란, 어느 화합물에 태양광 혹은 수은등의 광과 같은 자외선을 포함하는 광을 조사하면 조속히 색이 바뀌며, 광의 조사를 멈추고 암소에 두면 원래의 색으로 돌아가는 가역 작용이다. 이 성질을 갖는 화합물은, 포토크로믹 화합물이라고 불리고, 포토크로믹 플라스틱 렌즈의 재료로서 사용되고 있다.

[0003] 이러한 용도에 사용되는 포토크로믹 화합물은,

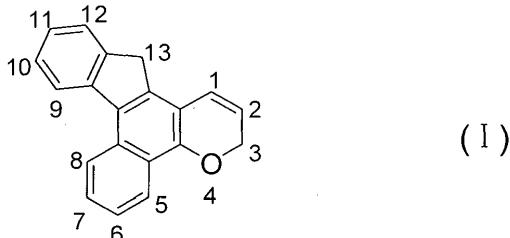
[0004] (A) 자외선을 조사하기 전의 가시광선 영역에서의 착색도(이하, 초기 착색이라고 함)가 작으며,

[0005] (B) 자외선을 조사했을 때의 착색도(이하, 발색 농도라고 함)가 높으며,

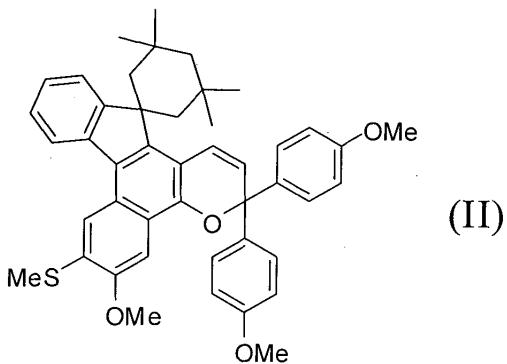
[0006] (C) 자외선을 조사하기 시작하고부터 발색 농도가 포화에 달할 때까지의 속도(이하, 발색 감도라고 함)가 빠르며,

[0007] (D) 자외선의 조사를 멈추고나서 원래의 상태로 돌아갈 때까지의 속도(이하, 퇴색 속도라고 함)가 빠르며,

- [0008] (E) 이 가역 작용의 반복 내구성이 좋으며,
- [0009] (F) 사용되는 호스트 재료에의 분산성이 높아지도록, 경화 후에 호스트 재료가 되는 모노머 조성물에 고농도로 용해하며, 및
- [0010] (G) 단일의 화합물이며 브라운이나 그레이와 같은 중간색으로 착색하는,
- [0011] 것과 같은 특성이 요구되고 있다.
- [0012] 이러한 요구를 만족할 수 있는 포토크로믹 화합물로서는, 하기 식(I)



- [0013]
- [0014] 으로 표시되는 인데노(2,1-f)나프토(1,2-b)페란 구조를 기본 골격으로서 갖는 크로멘 화합물이 알려져 있다 (WO2005/028465호 팜플릿, WO2010/065393호 팜플릿, WO2011/016582호 팜플릿 및 US20090309706호 공보 참조).
- [0015] 이들의 크로멘 화합물 중에서도, 본 발명자 등은, 하기 식(II)



- [0016]
- [0017] (식 중, Me는 메틸기를 나타낸다)
- [0018] 으로 표시되는 함황 치환기를 갖는 크로멘 화합물이 초기 착색, 발색 농도, 퇴색 속도, 착색 색조의 점에서 매우 뛰어난 화합물인 것을 나타냈다(WO2011/016582호 팜플릿 참조). 또한, 동(同)팜플릿에 있어서, 식(II)의 크로멘 화합물의 7위치의 메틸티오기를, 페닐티오기로 치환한 화합물도 동일한 효과를 발휘하는 것이 나타나 있다.
- [0019] 상기 화합물 등은, 매우 뛰어난 화합물이지만, 본 발명자들이 다양한 검토를 행한 바, 함황 치환기를 갖는 상기 화합물을 사용하여 제작한 광학 물품은, 고온하에서 유지하면, 그 조건에 따라서는 노랗게 착색하거나, 광조사시의 발색 색조가 변화되거나 하는 경우가 있었다. 이것은, 예를 들면, 고온의 처리 공정을 요하는 제조 프로세스상의 제한이나, 보존 안정성에 문제가 생길 가능성이 있는 것을 시사하고 있다.

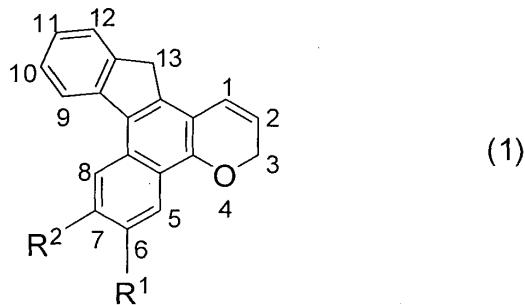
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 그래서, 본 발명의 목적은, 뛰어난 포토크로믹 특성을 가지며, 또한, 고온하에 있어서의 안정성이 뛰어난 함황 치환기를 갖는 크로멘 화합물을 제공하는 것이다. 이하, 고온하에서의 안정성을 단지 내열성이라고 하는 경우도 있다.
- [0021] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행했다. 그 결과, 특정의 위치에, 특정의 치환기를 갖는 아릴티오기를, 인데노(2,1-f)나프토(1,2-b)페란 구조의 6위치 및/또는 7위치에 도입하는 것에 의해, 고온하에 있어서의 안정성이 대폭 개선되는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0022]

즉, 제1 본 발명은, 하기 식(1)으로 표시되는 기본 골격을 갖는 크로멘 화합물이다.



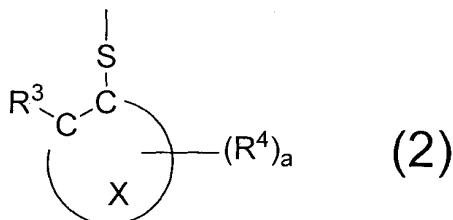
[0023]

[0024]

여기에서, R^1 및 R^2 는, 하기의 (i), (ii) 및 (iii) 중 어느 것의 조합으로 이루어진다.

[0025]

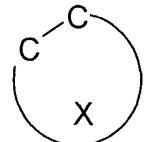
(i) R^1 및 R^2 는, 모두, 하기 식(2)



[0026]

[0027]

(식 중, 하기 식



[0028]

으로 표시되는 환X는, 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환이며,

[0030]

R^3 및 R^4 로 나타내는 기는, 각각 독립으로, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X에 결합하는 복소환기, 할로겐 원자, 아릴옥시기 또는 아릴기이며,

[0031]

a는 0~4의 정수이며, a가 2~4인 경우에는 복수의 R^4 는 서로 동일해도 달라도 됨)으로 표시되는 함황 치환기이다.

[0032]

(ii) R^1 은 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이며,

[0033]

그리고 R^2 는 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 7위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이다.

[0034]

또는,

[0035]

(iii) R^2 는 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이며,

[0036]

그리고 R^1 은 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 6위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기 또는 아릴옥시기이다.

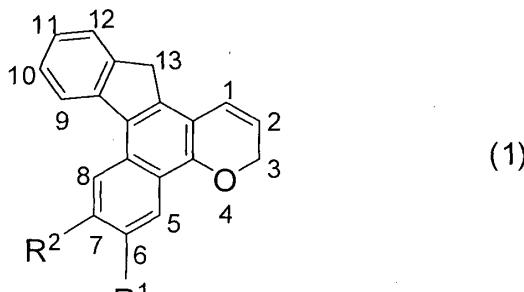
- [0037] 제2 본 발명은, 본 발명의 크로멘 화합물과 중합성 단량체를 함유하는 포토크로믹 경화성 조성물이다.
- [0038] 제3 본 발명은, 그 내부에 본 발명의 크로멘 화합물이 분산한 고분자 성형체를 구성 부재로서 갖는 포토크로믹 광학 물품이다.
- [0039] 제4 본 발명은, 적어도 1개의 면의 전부 또는 일부가 본 발명의 크로멘 화합물이 분산한 고분자막으로 피복된 광학 기재를 구성 부재로서 갖는 광학 물품이다.
- [0040] 또한, 제5 본 발명은, 후기의 식(6)으로 표시되는 나프톨 화합물이다.

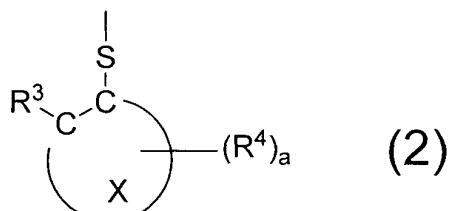
과제의 해결 수단

발명의 효과

도면의 간단한 설명

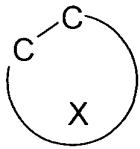
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명의 크로멘 화합물은, 하기 식(1)
- 
- (1)
- [0042]
- [0043] 으로 표시되는 인데노(2,1-f)나프토(1,2-b)페란 구조를 기본 골격으로서 갖는다. 이 화합물은 6위치 및/또는 7 위치의 탄소 원자에 특정의 함황 치환기(R^1 , R^2)를 갖는 것이 구조상의 최대의 특징이다.
- [0044] 인데노(2,1-f)나프토(1,2-b)페란 구조를 기본 골격으로서 갖는 크로멘 화합물은, 뛰어난 포토크로믹 특성을 나타내는 것이 알려져 있다. 그러나, 함황 치환기가 도입된 크로멘 화합물의 내열성에 대해서는 지금까지 알려져 있지 않고, 따라서, 본 발명에 있어서의 특정의 함황 치환기가 도입된 크로멘 화합물이, 뛰어난 포토크로믹 특성을 가지며, 또한 뛰어난 내열성을 나타내는 것은 전혀 알려져 있지 않았다.
- [0045] 이하, 본 발명의 화합물에 대해서, 상세히 설명한다.
- [0046] <6위치(R^1) 및/또는 7위치(R^2)로 치환하는 함황 치환기>
- [0047] 본 발명의 크로멘 화합물은 특정의 함황 치환기를 갖는 것이 특징이며, 이에 의해 뛰어난 효과를 발휘한다.
- [0048] 이 함황 치환기는, 하기 식(2)으로 표시된다.



- [0049]

[0050] 상기 식(2)에 있어서, 하기 식



[0051]

으로 표시되는 환X는, 방향족 탄화수소환 또는 방향족 복소환이다.

[0053]

상기 방향족 탄화수소환으로서는, 탄소수 6~18의 방향족 탄화수소환이 바람직하다. 호적한 것을 예시하면, 벤젠환, 나프탈렌환, 플루오렌환, 페난트렌환을 들 수 있다. 이들 중에서도, 초기 촉색이 작다는 관점으로부터, 벤젠환, 나프탈렌환이 특히 바람직하다.

[0054]

상기 방향족 복소환으로서는, 산소, 황, 또는 질소 원자를 포함하는 5원환, 6원환, 또는 이들에 벤젠환이 축환된 복소환이 바람직하다. 호적한 것을 예시하면, 피리딘, 퀴놀린, 피롤린, 인돌린과 같은 함질소 복소환, 퓨란, 벤조퓨란과 같은 함산소 복소환, 티오펜, 벤조티오펜과 같은 함황 복소환을 들 수 있다.

[0055]

상기 식(2)에 있어서, R^3 및 R^4 로 나타내는 기는, 각각 독립으로, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X, 즉 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환에 결합하는 복소환기, 할로겐 원자, 아릴옥시기 또는 아릴기이다.

[0056]

상기 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 호적한 알킬기의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기를 들 수 있다.

[0057]

상기 할로알킬기로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자 혹은 브롬 원자로 치환된 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하다. 호적한 할로알킬기의 예로서는, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 클로로메틸기, 2-클로로에틸기, 브로모메틸기를 들 수 있다.

[0058]

상기 시클로알킬기로서는, 탄소수 3~8의 시클로알킬기가 바람직하다. 호적한 시클로알킬기의 예로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0059]

상기 알콕시기로서는, 탄소수 1~6의 알콕시기가 바람직하다. 호적한 알콕시기의 예로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기를 들 수 있다.

[0060]

상기 아미노기는, 1급 아미노기($-NH_2$)로 한정되는 것이 아닌, 1급 아미노기의 1개 또는 2개의 수소 원자가 치환된 2급 혹은 3급 아미노기여도 된다. 이러한 아미노기가 갖는 치환기로서는, 예를 들면 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 할로알킬기, 탄소수 1~6의 알콕시기, 탄소수 3~7의 시클로알킬기, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 4~14의 헤테로아릴기를 들 수 있다. 호적한 아미노기의 예로서는, 아미노기, 메틸아미노기, 디메틸아미노기, 에틸아미노기, 디에틸아미노기, 폐닐아미노기, 디페닐아미노기를 들 수 있다.

[0061]

상기 환원 질소 원자를 가지며 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X 즉 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환에 결합하는 복소환기는, 예를 들면 모르폴리노기, 피페리디노기, 피롤리디닐기, 피페라지노기, N-메틸피페라지노기와 같은 지방족 복소환기 및 인돌리닐기와 같은 방향족 복소환기를 바람직한 것으로서 들 수 있다. 또한, 당해 복소환기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기를 들 수 있다. 치환기를 갖는 적합한 복소환기로서는, 예를 들면 2,6-디메틸모르폴리노기, 2,6-디메틸피페리디노기 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노기를 들 수 있다.

[0062]

상기 할로겐 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0063]

상기 아릴옥시기로서는, 탄소수 6~12의 아릴옥시기가 바람직하다. 호적한 아릴옥시기의 예로서는, 폐닐옥시기, 나프틸옥시기를 들 수 있다.

[0064]

상기 아릴기로서는, 예를 들면 탄소수 6~14의 아릴기가 바람직하다. 호적한 아릴기의 구체예로서는, 폐닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기를 들 수 있다.

[0065]

이들의 아릴옥시기 및 아릴기는, 벤젠환 혹은 나프탈렌환의 1~7개의 수소 원자, 특히 바람직하게는 1~4개의 수소 원자가, 상기의 것과 같은 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0066] 상기 식(2)에 있어서, a 는, 0~4의 정수이며, R^4 의 기의 수이다. a 가 2~4인 경우, 복수의 R^4 는, 서로 동일해도 달라도 된다.

[0067] 본 발명의 크로멘 화합물은 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기를 가지고 있는 것이 최대의 특징이며, 이에 의해 뛰어난 내열성이 얻어진다. 본 발명의 크로멘 화합물과 다른, 함황 치환기(R^3 과 다름)를 갖는 크로멘 화합물이, 고온하의 조건에서 노랗게 착색하거나, 광조사 시에 발색 색조가 변화하기 쉬운 것을 이번의 검토에서 알 수 있었다. 본 발명자들은, 이 원인은, 함황 치환기 내의 황 원자가 공기 중의 산소에 의해 산화되기 위함이라고 추찰하고 있다. 한편, 본 발명에서는, 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기는, 첫째, R^3 이 식(2)에 표시된 황 원자에 대해 입체 장해가 되고, 당해 황 원자에 산소가 접촉하기 어려워지고 있으며, 또한 둘째 R^3 이 존재하는 것에 의해, 황 원자의 전자 밀도가 저하하여 산화가 억제되고 있는 것으로 추찰된다. 이 전자 밀도의 저하에는, 2개의 요인이 있다고 생각된다. 첫째, R^3 이 존재하는 것에 의해, 상기 식(2) 중의 환X와, 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기가 결합하는 방향족화이 동일 평면 상에 배치되기 어려워져, 그 결과, 공명 효과가 저하하여 황 원자의 전자 밀도가 저하하는 것이라고 생각된다. 또한, 둘째, R^3 이 존재하는 것에 의해, 황 원자와 환X와의 결합 간 거리가 길어져, 공명 효과가 저하하여 황 원자의 전자 밀도가 저하하는 것이라고 생각된다. 이 전자 밀도의 저하는, 하기 표 1에 나타낸 2개의 모델 화합물에 있어서의 황 원자의 전자 밀도(분자 케도 계산에 의해 구한 전자 밀도)로부터도 뒷받침할 수 있다.

[0068] [표 1]

모델 화합물		
전자 밀도	-0.285	-0.185

[0069]

[0070] 또, 상기 모델 화합물의 분자 케도 계산에는, 밀도 범함수법(densityfunctional theory)을 사용하여, 범함수로서 B3LYP/6-31G(d, p)를 사용했다.

[0071]

표 1에 나타낸 바와 같이, 무치환의 모델 화합물은, 황 원자의 전자 밀도가 -0.285(V)이며, 이에 반해 오르토 위치에 메틸기를 도입한 모델 화합물은, 황 원자의 전자 밀도가 -0.185(V)가 된다. 이 결과로부터, 오르토 위치에 치환기를 갖는 함황 치환기(상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기)는, 황 원자의 전자 밀도가 저하하기 때문에, 산화되기 어려워져 있는 것도 이해된다.

[0072]

따라서, R^3 으로 나타내는 치환기는 수소 원자보다도 입체적으로 부피가 큰 기인 것이 바람직하고, 상술한 치환기가 호적하게 사용된다. 이들 중에서도 내구성의 높이 및 원료 입수의 용이함이라는 관점으로부터, R^3 은 알킬기, 알콕시기, 아릴기인 것이 바람직하고, 그 중 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로포시기, 이소프로포시기, n-부톡시기, 폐닐기인 것이 특히 바람직하다.

[0073]

또한, 상기 식(2)에 있어서, R^4 로 나타내는 치환기는, 황 원자가 결합하는 탄소 원자에 인접하는 탄소 원자 상에 치환할 경우에는, 상술의 R^3 과 마찬가지로 입체 장해로서 작용하기 때문에, R^3 과 같은 치환기가 호적하게 사용된다.

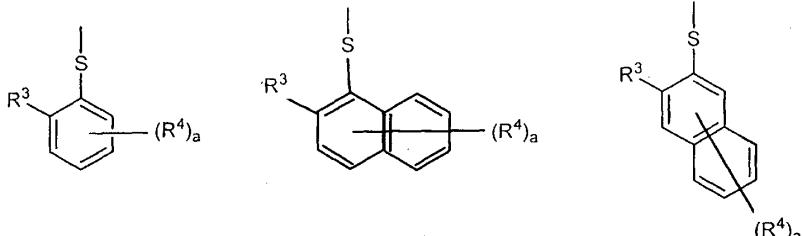
[0074]

또한, 그 외의 위치로 치환하는 R^4 에 의해 본 발명의 크로멘 화합물의 광조사 시의 발색 색조를 조정하는 것도 가능하다. 그러한 목적에 있어서는, 전자 공여성이 높은 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X 즉 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환에 결합하는

복소환기 등이 호적하게 사용된다. 이들의 치환기 중에서도, 원료 입수의 용이함과 합성의 용이함이라는 관점으로부터, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, n-프로포시기, 이소프로포시기, n-부톡시기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 모르폴리노기, 피페리디노기, 피롤리디닐기인 것이 특히 바람직하다.

[0075] 또한, 상기 식(2)에 있어서의 환X는 원료 입수의 용이함과 합성의 용이함이라는 관점으로부터, 방향족 탄화수소 환인 것이 특히 바람직하고, 초기 착색이 작다는 관점으로부터, 벤젠환, 나프탈렌환인 것이 특히 바람직하다.

[0076] 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기로서, 호적한 것은 이하의 것을 들 수 있다.

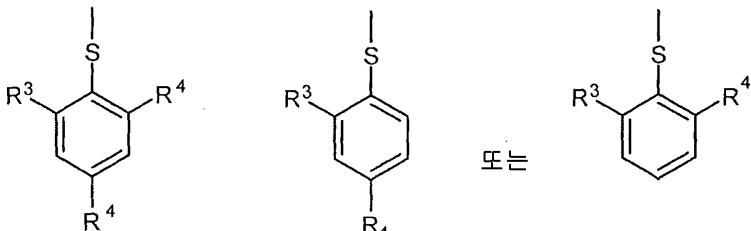


[0077]

[0078] 여기에서, a는 0~4의 정수이며, 바람직하게는 0~2의 정수이다.

[0079]

또한, 호적한 것으로서는 이하의 것을 들 수 있다.



[0080]

[0081] 또한, 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기의, 호적한 구체예로서는, 하기 표 2에 나타낸 것을 들 수 있다. 또, 황 원자의 전자 밀도에 대해서, 상술과 같은 방법으로 계산한 결과도 아울러 나타낸다. Me는 메틸기를 나타낸다.

[0082]

[표 2]

R =				
전자 밀도	-0.238	-0.185	-0.193	-0.171
R =				
전자 밀도	-0.206	-0.207	-0.239	-0.217
R =				
전자 밀도	-0.221	-0.203	-0.194	-0.229

[0083]

[0084] 상기 식(1)에 있어서, 6위치의 치환기 R^1 과 7위치의 치환기 R^2 는, 하기의 (i), (ii) 및 (iii) 중 어느 것의 조합으로 이루어진다.

[0085] (i) R^1 및 R^2 는, 모두, 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이다.

[0086] (ii) R^1 은 상기 함황 치환기이며,

[0087] 그리고 R^2 는 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 7위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이다.

[0088] (iii) R^2 는 상기 함황 치환기이며,

[0089] 그리고 R^1 은 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 6위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이다.

[0090] 여기에서, 조합하여 (ii) 및 (iii)에 있어서의 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 7위치 혹은 6위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기, 아릴옥시기 및 아릴기는, 상기 식(2)에 있어서의 R^3 및 R^4 에서 설명한 치환기와 같은 기를 들 수 있다. 또, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 7위치 혹은 6위치의 탄소 원자에 결합하고 있는 복소환기는, 당연히, R^3 및 R^4 에서 설명한 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 환X, 즉 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환에 결합하는 복소환기와 같은 기이다.

[0091] 상기 알킬카르보닐기로서는, 예를 들면 탄소수 2~7의 알킬카르보닐기가 바람직하다. 호적한 알킬카르보닐기의

예로서는, 아세틸기, 에틸카르보닐기를 들 수 있다.

[0092] 상기 알콕시카르보닐기로서는, 예를 들면 탄소수 2~7의 알콕시카르보닐기가 바람직하다. 호적한 알콕시카르보닐기의 예로서는, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기를 들 수 있다.

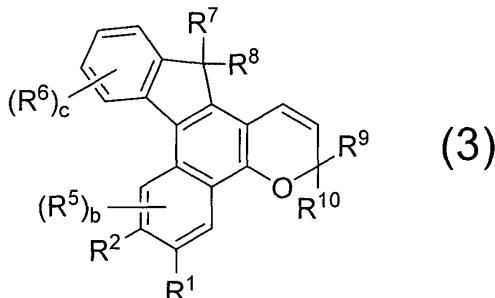
[0093] 상기 아랄킬기로서는, 예를 들면 탄소수 7~11의 아랄킬기가 바람직하다. 호적한 아랄킬기의 예로서는, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기, 나프틸메틸기를 들 수 있다.

[0094] 상기 아랄콕시기로서는, 예를 들면 탄소수 7~11의 아랄콕시기가 바람직하다. 호적한 아랄콕시기의 예로서는, 벤질옥시기, 나프틸메톡시기를 들 수 있다.

[0095] 이들의 아랄킬기 및 아랄콕시기는, 벤젠환의 1~5개의 수소 원자 혹은 나프탈렌환의 1~7개의 수소 원자, 특히 바람직하게는 1~4개의 수소 원자가, 상기의 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 시아노기, 니트로기, 할로겐 원자로 치환되어 있어도 된다.

[0096] <호적한 크로멘 화합물>

[0097] 본 발명의 크로멘 화합물 중에서도, 발색 시의 색조가 중간색을 나타내고, 발색 농도가 높고, 퇴색 속도가 빠르고, 양호한 포토크로믹성의 내구성을 갖는다는 관점으로부터, 하기 식(3)으로 표시되는 크로멘 화합물이 호적하다.



[0098]

상기 식(3)으로 표시되는 크로멘 화합물의 치환기에 대해서 이하에 설명한다.

[0100] <치환기 R¹ 및 R²>

[0101] R¹ 및 R²는, 상기 식(1)에 대해서 상기한 바와 같다. R¹ 및 R²가 (i)의 조합인 경우에는, R¹ 및 R²는 서로 동일해도 다른 기여도 된다.

[0102] <치환기 R⁵ 및 R⁶>

[0103] R⁵ 및 R⁶은, 각각 독립으로, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 방향족환에 결합하는 복소환기, 시아노기, 니트로기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기, 아릴기, 또는 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기이다.

[0104] 이들의 치환기 중, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기에 대해서는 상기 R³ 및 R⁴에서 예시한 기와 같은 기가 호적하게 사용되며,

[0105] 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기, 아릴기, 또는 상기 식(2)으로 표시되는 함황 치환기에 대해서는, 상기 R¹ 및 R² 중에서 예시한 기와 같은 기가 호적하게 사용된다.

[0106] 상기 환원 질소 원자를 포함하고 또한 그 질소 원자에서 그것이 결합하고 있는 방향족환에 결합하는 복소환기로서는, 예를 들면 모르폴리노기, 피페리디노기, 피롤리디닐기, 피페라지노기, N-메틸피페라지노기와 같은 지방족 복소환기 및 인돌리닐기와 같은 방향족 복소환기 등을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 또한, 당해 복소환기는, 치환기를 가지고 있어도 된다. 바람직한 치환기로서는, 알킬기를 들 수 있다. 치환기를 갖는 호적한 복소환기로서는, 예를 들면 2,6-디메틸모르폴리노기, 2,6-디메틸피페리디노기 및 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노기 등을 들 수 있다.

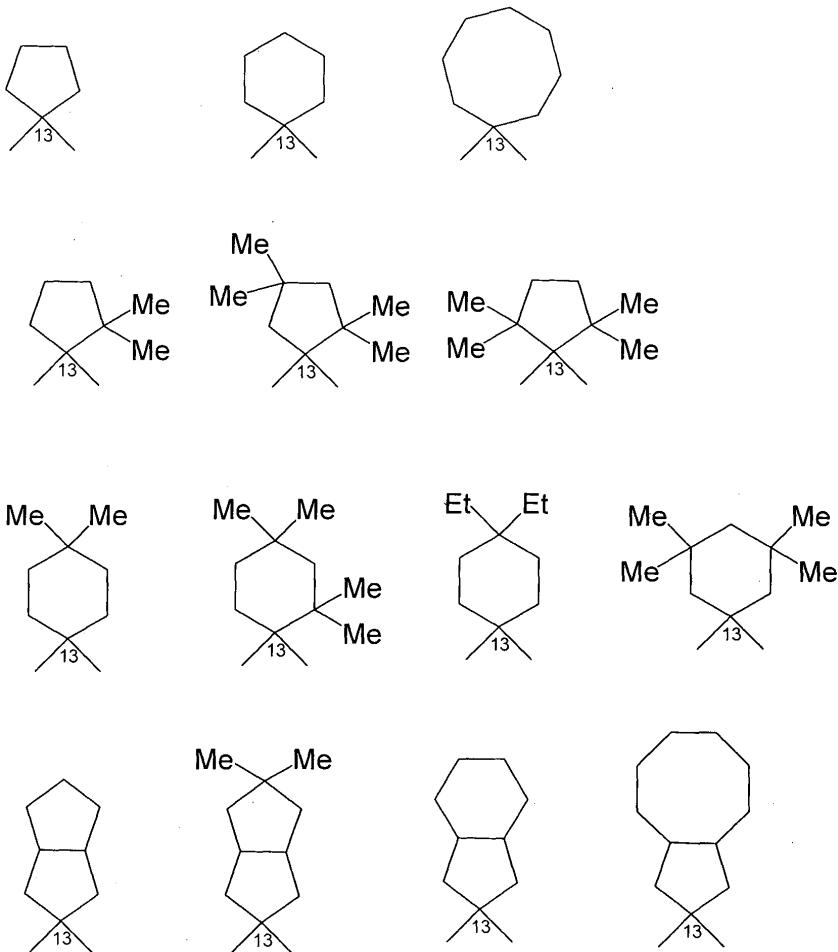
- [0107] b는 0~2의 정수이며, R^5 의 기의 수이다. b가 2인 경우, 2개의 R^5 는, 서로 동일해도 달라도 된다. 또한, c는 0~4의 정수이며, R^6 의 기의 수이다. c가 2~4의 정수인 경우, 복수의 R^6 은, 서로 동일해도 달라도 된다.
- [0108] 상기 중에서도, R^5 로서는, 빠른 퇴색 속도가 얻어진다는 점에서는, 입체적으로 작은 치환기를 갖는 것이 바람직하다. 그 때문에, b가 0이며, 치환기 R^5 를 갖지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0109] 한편, R^6 에 대해서는, 빠른 퇴색 속도가 얻어진다는 관점으로부터는, c가 0이며 치환기 R^6 을 갖지 않거나 혹은 R^6 이 할로알킬기, 시아노기인 것이 바람직하다. 구체적으로는, R^6 을 갖지 않거나, R^6 이 트리플루오로메틸기 또는 시아노기인 것이 특히 바람직하다. 또한, 높은 발색 농도를 얻는다는 관점으로부터는, R^6 로서는, 알킬기, 알콕시기가 바람직하다. 어느 경우에도, 높은 효과를 얻기 위해서는, 치환기 R^6 은 11위의 탄소 원자에 결합하고 있는 것이 바람직하다.
- [0110] 또, R^5 및 R^6 의 각각이 복수 존재하는 경우에도, R^5 , R^6 의 바람직한 기는, 상기의 설명으로 나타낸 기와 같다.
- [0111] < R^7 및 R^8 >
- [0112] R^7 및 R^8 은, 각각 독립으로, 수소 원자, 히드록시기, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 포르밀기, 히드록시카르보닐기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기이다.
- [0113] 상기 기에 있어서, 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 알킬카르보닐기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 아랄킬기, 아랄콕시기, 아릴옥시기 및 아릴기로서는, 상기 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 에서 설명한 기와 같은 기를 들 수 있다.
- [0114] 또한, 상기 알콕시알킬기의 바람직한 기로서는, 예를 들면 메톡시메틸기, 메톡시에틸기, 메톡시n-프로필기, 메톡시n-부틸기, 에톡시에틸기 및 n-프로포시프로필기를 들 수 있다.
- [0115] 또한, R^7 및 R^8 은, 그들이 결합하는 13위치의 탄소 원자와 함께, 환원 탄소수가 3~20인 지방족 탄화수소환,
- [0116] 상기 지방족 탄화수소환에 지방족 탄화수소환, 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환,
- [0117] 환원 원자수가 3~20인 복소환 또는
- [0118] 상기 복소환에 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환
- [0119] 을 형성하고 있어도 된다.
- [0120] 상기 지방족 탄화수소환으로서는, 예를 들면 시클로펜탄환, 시클로헥산환, 시클로옥탄환, 시클로헵탄환, 노르보르난환, 비시클로노난환, 아다만탄환을 들 수 있다.
- [0121] 또한, 상기 지방족 탄화수소환에 지방족 탄화수소환, 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환으로서는, 예를 들면 플루오렌환, 페난트レン환을 들 수 있다.
- [0122] 상기 복소환으로서는, 예를 들면 티오펜환, 퓨란환, 피리딘환을 들 수 있다.
- [0123] 또한, 상기 복소환에 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환으로서는, 예를 들면, 페닐퓨란환, 비페닐티오펜환을 들 수 있다.
- [0124] <특히 호적한 R^7 및 R^8 >
- [0125] 본 발명에 있어서, R^7 및 R^8 로서는, 바람직하게는 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, R^7 및 R^8 이 결합하는 13위치의 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있을 경우를 들 수 있다. 바람직한 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기를 들 수 있고, 바람직한 알콕시기로서는, 예를 들면 메톡시기를 들 수 있다. 상기 호적한 치환기 중에서도, 높은 더블 피크성을 유지한 채, 서모크로미즘에 의한 초기 착색을 보다 작고, 퇴색 속도를 보다 빠르게 하기 위해서는, R^7 및 R^8 은, 그들이 결합하는 13위치의 탄소 원자와 함께 환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다. 그

중에서도, 퇴색 속도가 특히 빨라진다는 관점으로부터, 상기 지방족 탄화수소환 또는 상기 지방족 탄화수소환에, 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환이 축환한 축합다환을 형성하고 있는 것이 더 바람직하고, 특히 서모크로미즘에 의한 초기 착색을 저감하는 관점으로부터, 상기 지방족 탄화수소환을 형성하고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0126] R^7 및 R^8 이 형성하는 지방족 탄화수소환으로서 특히 호적한 것은, 무치환의 지방족 탄화수소환이거나 또는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 아랄킬기, 아릴기 및 할로겐 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기를 가지고 있는 지방족 탄화수소환이다. 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 알콕시기, 아미노기, 아랄킬기, 아릴기 및 할로겐 원자로서는, R^3 및 R^4 에 대해서 설명한 기와 같은 기를 들 수 있다.

[0127] R^7 및 R^8 의 보다 호적한 기로서는, 예를 들면 시클로헥산환, 시클로옥탄환, 시클로헵탄환 등의 단환, 노르보르난환, 비시클로[3,2,1]옥탄환, 비시클로[4,2,0]옥탄환, 비시클로[3,3,0]옥탄환, 비시클로[3,3,1]노난환, 비시클로[4,3,0]노난환, 비시클로[6,3,0]운데칸환과 같은 비시클로환 및 아다만탄환과 같은 트리시클로환, 및 이들의 환이 메틸기와 같은 탄소수 4 이하의 저급 알킬기의 적어도 1개로 치환된 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, 높은 더블 피크성 및 빠른 퇴색 속도를 유지하면서 서모크로미즘에 의한 초기 착색을 작게 하는 관점으로부터, 단환, 또는 비시클로환이 특히 바람직하다.

[0128] 본 발명에 있어서, R^7 및 R^8 이 결합하여 형성하는 단환, 및 비시클로환으로서 가장 호적한 대표예는, 예를 들면 하기 식으로 표시된다. 하기 식 중, 13을 붙인 탄소 원자가 13위치의 탄소 원자이다. 또한, Me 및 Et는, 각각, 메틸기 및 에틸기를 나타낸다.



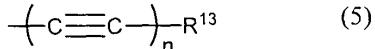
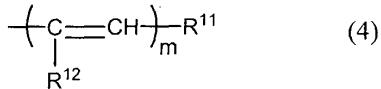
[0129]

< R^9 및 R^{10} >

[0130]

 R^9 및 R^{10} 은, 서로 독립하고 있으며, 각각, 하기 식(4)으로 표시되는 기, 하기 식(5)으로 표시되는 기, 아릴기,

혜테로아릴기 또는 알킬기이다.



[0132] [0133] 상기 식(4) 중의 R^{11} 은, 아릴기 또는 혜테로아릴기이다. 여기에서, 아릴기로서는, R^3 및 R^4 에 대해서 이미 설명한 기와 같은 기를 들 수 있다. 혜테로아릴기로서는, 탄소수 4~12의 혜테로아릴기가 바람직하다. 호적한 혜테로아릴기의 예로서는, 티에닐기, 푸릴기, 피롤릴기, 피리딜기, 벤조티에닐기, 벤조푸릴기, 벤조피롤릴기를 들 수 있다.

[0134] 또한, R^{12} 는, 수소 원자, 알킬기 또는 할로겐 원자이다. 바람직한 알킬기로서는, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기를 들 수 있다. 또한 할로겐 원자로서는, 예를 들면 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자를 들 수 있다.

[0135] m 은 1~3의 정수이다. 원료 입수의 관점으로부터 m 은 1인 것이 호적하다.

[0136] 상기 식(4)으로 표시되는 기의 호적한 예로서는, 페닐-에테닐기, (4-(N,N-디메틸아미노)페닐)-에테닐기, (4-모르폴리노페닐)-에테닐기, (4-피페리디노페닐)-에테닐기, (4-메톡시페닐)-에테닐기, (2-메톡시페닐)-에테닐기, 페닐-1-메틸에테닐기, (4-메톡시페닐)-1-메틸에테닐기, 페닐-1-플루오로에테닐기, (4-(N,N-디메틸아미노)페닐)-1-플루오로에테닐기, 2-티에닐-에테닐기, 2-푸릴-에테닐기, 2-(N-메틸)피롤리닐-에테닐기, 2-벤조티에닐-에테닐기, 2-벤조푸라닐-에테닐기 및 2-(N-메틸)인돌릴-에테닐기를 들 수 있다.

[0137] 상기 식(5)에 있어서, R^{13} 은, 아릴기 또는 혜테로아릴기이다. 이들의 기는 R^{11} 과 마찬가지로 이해된다. 또한, n 은 1~3의 정수이다. 원료 입수의 용이함의 관점으로부터 n 은 1인 것이 호적하다.

[0138] 상기 식(5)으로 표시되는 기의 호적한 예로서는, 페닐-에티닐기, (4-(N,N-디메틸아미노)페닐)-에티닐기, (4-모르폴리노페닐)-에티닐기, (4-피페리디노페닐)-에티닐기, (4-메톡시페닐)-에티닐기, (4-메틸페닐)-에티닐기, (2-메톡시페닐)-에티닐기, 2-티에닐-에티닐기, 2-푸릴-에티닐기, 2-(N-메틸)피롤리닐-에티닐기, 2-벤조티에닐-에티닐기, 2-벤조푸라닐-에티닐기 및 2-(N-메틸)인돌릴-에티닐기를 들 수 있다.

[0139] R^9 및 R^{10} 의 아릴기, 혜테로아릴기 또는 알킬기로서는, R^3 및 R^4 , R^{11} 및 R^{12} 에 대해서 이미 설명한 기와 같은 기를 들 수 있다.

[0140] 또한, R^9 및 R^{10} 은, 그들이 결합하는 탄소 원자와 일체로 되어 지방족 탄화수소환을 형성할 수도 있다.

[0141] 지방족 탄화수소환의 호적한 구체예로서는, 아다만탄환, 비시클로노난환, 노르보르난환 및 플루오렌환을 들 수 있다.

[0142] 상기 식(2)의 크로멘 화합물이 특히 뛰어난 포토크로믹 특성(더블 피크성 및 퇴색 속도)을 발휘하기 위해서는, 상기 R^9 및 R^{10} 의 적어도 한쪽, 바람직하게는 양쪽이, 아릴기 또는 혜테로아릴기인 것이 바람직하다. 또한, R^9 및 R^{10} 의 적어도 한쪽, 바람직하게는 양쪽이, 하기 (iv)~(vii)에 나타내는 어느 기인 것이 특히 바람직하다.

[0143] (iv) 알킬기 혹은 알콕시기를 치환기로서 갖는 아릴기 또는 혜테로아릴기,

[0144] (v) 아미노기를 치환기로서 갖는 아릴기 또는 혜테로아릴기,

[0145] (vi) 질소 원자를 환원 혜테로 원자로서 가지며 또한 그 질소 원자에서 아릴기 또는 혜테로아릴기와 결합하는 복소환기를 치환기로서 갖는 아릴기 또는 혜테로아릴기,

[0146] (vii) 상기 (vi)에 있어서의 복소환기에, 방향족 탄화수소환 혹은 방향족 복소환의 축합한 축합 복소환기를 치환기로서 갖는 아릴기 또는 혜테로아릴기;

[0147]

상기 (iv)~(vii)에 있어서의 아릴기로 치환하는 치환기의 위치 및 그 총수는 특히 한정되는 것은 아니지만, 뛰어난 포토크로믹 특성을 발휘하기 위해서는, 아릴기가 폐닐기일 때에는, 치환 위치는 3위치 또는 4위치이며, 그 때의 치환기의 수는 1인 것이 바람직하다. 이러한 호적한 아릴기를 예시하면, 4-메틸페닐기, 4-메톡시페닐기, 3,4-디메톡시페닐기, 4-n-프로포시페닐기, 4-(N,N-디메틸아미노)페닐기, 4-(N,N-디에틸아미노)페닐기, 4-(N,N-디페닐아미노)페닐기, 4-모르폴리노페닐기, 4-페페리디노페닐기, 3-(N,N-디메틸아미노)페닐기, 4-(2,6-디메틸페페리디노)페닐기를 들 수 있다.

[0148]

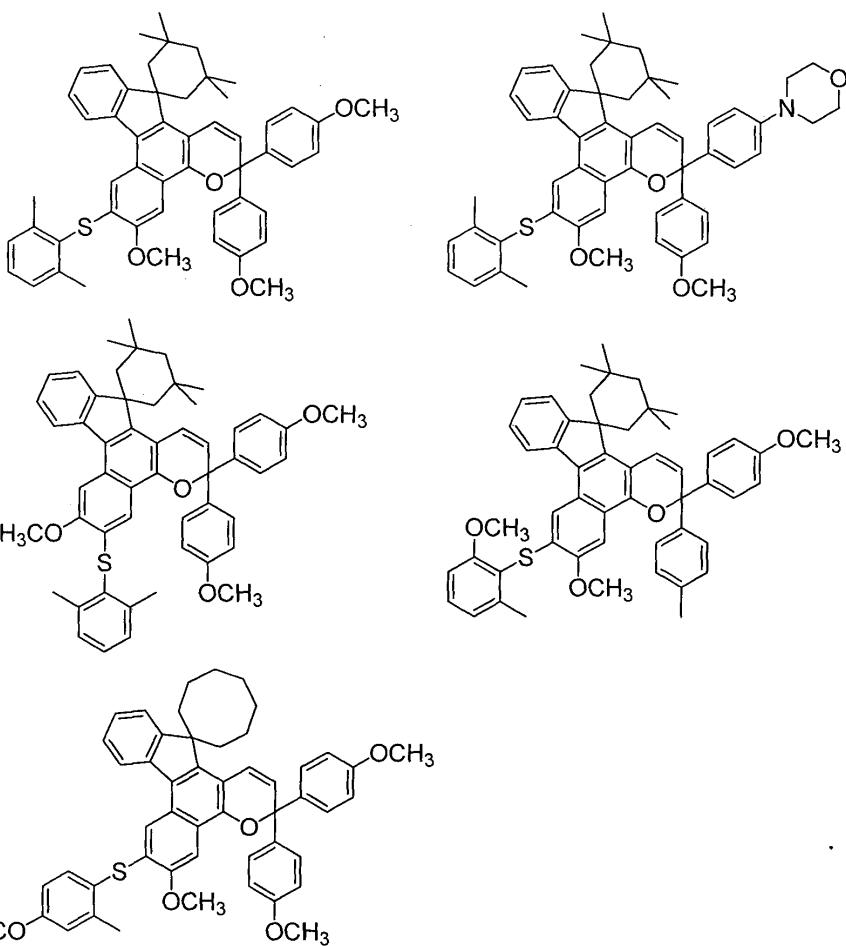
또한, 상기 (iv)~(vii)에 있어서의 헤테로아릴기로 치환하는 치환기의 위치 및 그 총수는 특히 한정되지 않지만, 그 수는 1인 것이 바람직하다. 헤테로아릴기로서 호적한 구체예로서는, 4-메톡시티에닐기, 4-(N,N-디메틸아미노)티에닐기, 4-메틸푸릴기, 4-(N,N-디에틸아미노)푸릴기, 4-(N,N-디페닐아미노)티에닐기, 4-모르폴리노페리리닐기, 6-페페리디노벤조티에닐기 및 6-(N,N-디메틸아미노)벤조푸라닐기를 들 수 있다.

[0149]

<특히 호적한 크로멘 화합물>

[0150]

본 발명에 있어서 특히 호적한 크로멘 화합물을 구체적으로 몇 개를 예시하면, 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.



[0151]

(크로멘 화합물의 동정)

[0152]

본 발명의 크로멘 화합물은, 일반적으로 상온 상압에서 무색, 혹은 담황색, 담록색의 고체 또는 점조한 액제로서 존재하고, 다음 (가)~(다)와 같은 수단으로 확인할 수 있다.

[0154]

(가) 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼($^1\text{H-NMR}$)을 측정하는 것에 의해, $\delta:5.5\sim9.0\text{ppm}$ 부근에 아로마틱한 프로톤 및 알켄의 프로톤에 의거하는 피크, $\delta:0.5\sim4.5\text{ppm}$ 부근에 알킬기 및 알킬렌기의 프로톤에 의거하는 피크가 나타낸다. 또한, 각각의 스펙트럼 강도를 상대적으로 비교하는 것에 의해, 각각의 결합기의 프로톤의 개수를 알 수 있다.

[0155]

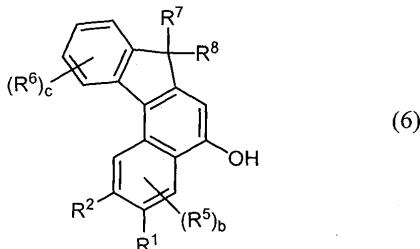
(나) 원소 분석에 의해 상당하는 생성물의 조성을 결정할 수 있다.

[0156] (다) ^{13}C -핵자기 공명 스펙트럼($^{13}\text{C-NMR}$)을 측정하는 것에 의해, $\delta:110\sim160\text{ppm}$ 부근에 방향족 탄화수소기의 탄소에 의거하는 피크, $\delta:80\sim140\text{ppm}$ 부근에 알켄 및 알킨의 탄소에 의거하는 피크, $\delta:20\sim80\text{ppm}$ 부근에 알킬기 및 알킬렌기의 탄소에 의거하는 피크가 나타낸다.

[0157] <크로멘 화합물의 제조>

[0158] 본 발명의 크로멘 화합물의 제조 방법은, 특히 한정되지 않고 어떠한 합성법에 의해 얻어도 된다. 상기 식(1)으로 표시되는 크로멘 화합물은 예를 들면 다음과 같은 방법으로 호적하게 제조할 수 있다.

[0159] 즉, 하기 식(6):



[0160]

[0161] (여기에서, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , b 및 c의 정의는 상기 식(3)과 같다)

[0162] 으로 표시되는 나프톨 화합물과, 하기 식(7):



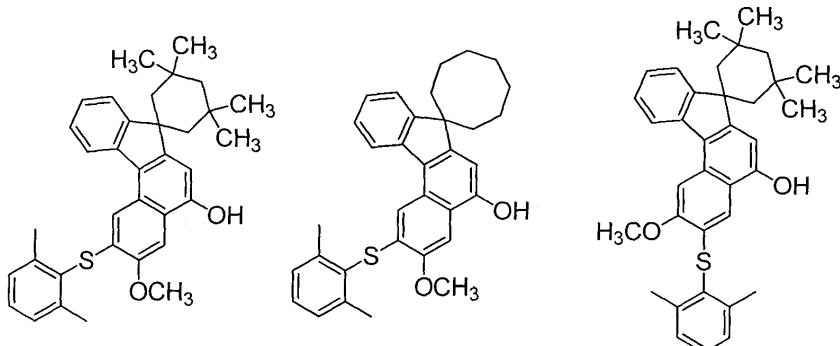
[0163]

[0164] (여기에서, R^9 및 R^{10} 의 정의는 상기 식(3)과 같다)

[0165] 으로 표시되는 프로파르길알코올 화합물을, 산촉매의 존재하에서 반응시키는 방법에 의해 호적하게 제조할 수 있다. 나프톨 화합물과 프로파르길알코올 화합물의 반응 비율은, 넓은 범위에서 채용되지만, 바람직하게는 1:10~10:1(몰비)의 범위로부터 선택된다. 또한, 산촉매로서는, 예를 들면 황산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산, 산성 알루미나가 사용된다. 이들의 산촉매는, 나프톨 화합물과 프로파르길알코올 화합물과의 총합 100중량부당 0.1~10중량부의 범위에서 사용된다. 반응 온도는, 0 내지 200°C가 바람직하고, 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 테트라하이드로퓨란, 벤젠, 톨루엔 등이 바람직하게 사용된다. 이러한 반응에 의해 얻어진 생성물의 정제 방법으로서는 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 실리카겔 칼럼 정제를 행하고, 또한 재결정에 의해, 생성물의 정제를 행할 수 있다.

[0166] 또, 상기 식(6)으로 표시되는 나프톨 화합물은 본 발명에 의해 신규 화합물로서 제공된다. 식(6)에 있어서, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , b 및 c의 정의는 상기 식(3)에 있어서와 같다. 따라서, 이들의 기나 부분에 대한 설명은 식(3)에 대한 상기 설명이 그대로 적용된다고 이해되어야 한다.

[0167] 본 발명에 있어서, 식(6)으로 표시되는 특히 호적한 나프톨 화합물로서는, 예를 들면, 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.



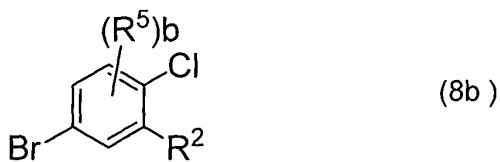
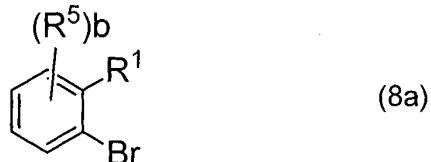
[0168]

[0169] 나프톨 화합물은, 예를 들면, Journal of Organic Chemistry 69(10) 3282-3293; 2004, Synthetic Communications 23(16) 2241-2249(1993), WO01/60881 등의 논문에 기재된 반응 방법에 의거하여 합성할 수 있다.

[0170] (나프톨 화합물의 합성 방법)

[0171] 상기 식(6)으로 표시되는 나프톨 화합물의 합성법은, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 이하와 같이 하여 합성 할 수 있다.

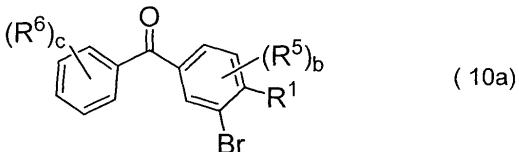
[0172] 우선, 하기 식(8a) 및 (8b):



[0173]

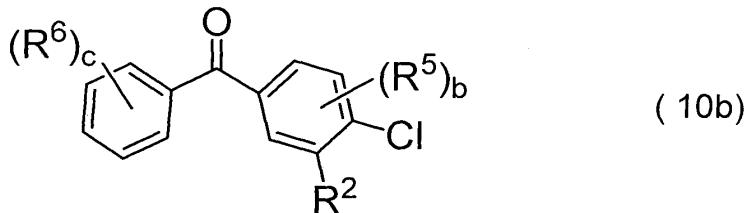
[0174] 으로 표시되는 벤젠 화합물은, 시판품으로서 구입할 수 있다(R^1 , R^2 , R^5 및 b는, 식(3)과 동의이다).

[0175] 화합물(8a)과 하기 식(9)의 산클로리드를 반응하는 것에 의해, 하기 식(10a)으로 표시되는 화합물을 얻는다.



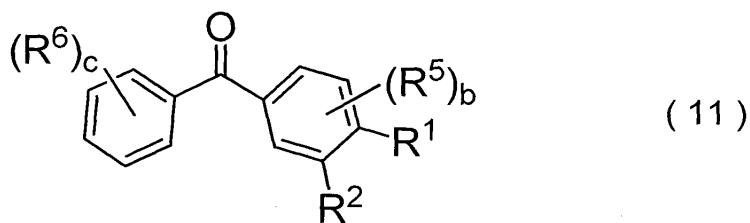
[0176]

[0177] 또한, 화합물(8b)부터 Grignard 시약을 조제하고, 그것을 상기 식(9)의 산클로리드와 반응시키는 것에 의해, 하기 (10b)로 표시되는 화합물을 얻는다.



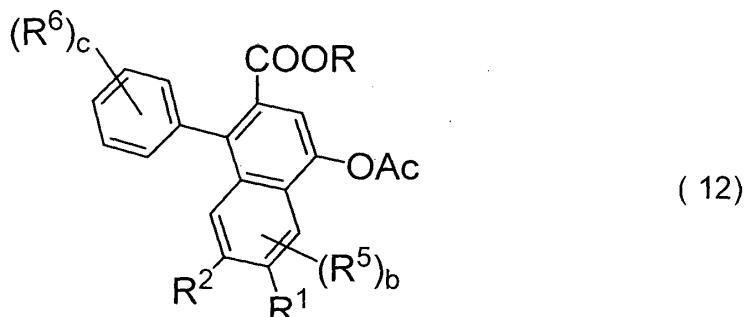
[0178]

[0179] 다음에 식(10a)의 보로모 원자, 및 (10b)의 염소 원자를 Buchwald-Hartwig 크로스 커플링 반응 등을 사용하여 각각 원하는 R^2 및 R^1 로 변환함으로써 하기 식(11)으로 표시되는 화합물을 얻는다.



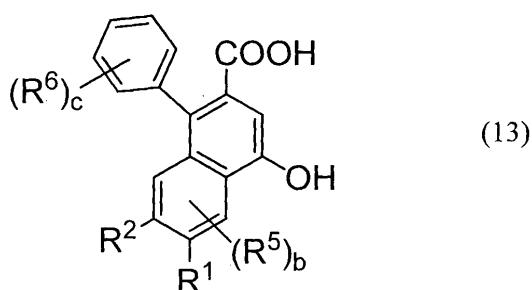
[0180]

[0181] 상기 화합물(11)을 Stobbe 반응, 환화 반응을 행함으로써, 하기 식(12)



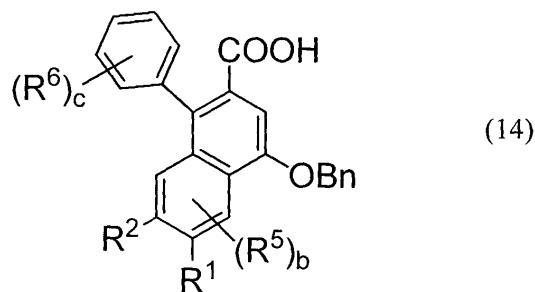
[0182]

[0183] 의 화합물을 얻는다. 또, 식(12)의 화합물에 있어서, R은 Stobbe 반응에서 사용한 디에스테르 화합물 유래의 기이다. 이어서 당해 화합물(12)을, 알칼리 또는, 산을 사용하여 가수 분해함으로써, 하기 식(13)



[0184]

[0185] 의 카르복시산을 얻는다. 당해 카르복시산을 탄산칼륨 등의 염기와 염화벤질을 사용함으로써 벤질화를 행하고, 이어서, 알칼리 또는, 산을 사용함으로써 가수 분해를 행하여, 하기 식(14)



[0186]

[0187] (식 중, Bn은 벤질기다)

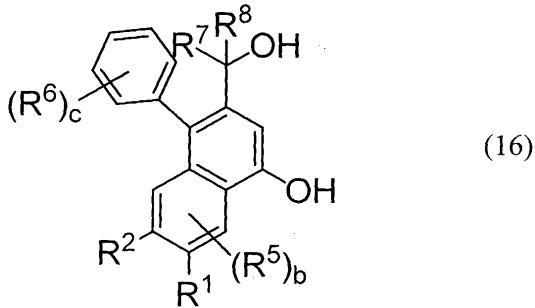
[0188] 으로 표시되는 벤질 보호된 카르복시산을 얻는다. 당해 벤질 보호된 카르복시산을, Curtius 전위, Hofmann 전위, Lossen 전위 등의 방법에 의해 카르복시산을 아민으로 변환하고, 이후 디아조늄염을 조제한다. 이 디아조늄염을, Sandmeyer 반응 등에 의해 브로마이드로 변환하고, 얻어진 브로마이드를 마그네슘이나 리튬 등과 반응시켜 유기 금속 시약을 조제한다. 이 유기 금속 시약을, 하기 식(15) :



[0189]

[0190] (여기에서, R⁷ 및 R⁸의 정의는 상기 식(3)과 동의이다)

[0191] 으로 표시되는 케톤과, -10~70°C, 10분~4시간, 유기 용매 중에서 반응시켜, 하기 식(16) :



[0192]

[0193] 으로 표시되는 화합물을 얻는다. 당해 화합물(16)을 중성~산성 조건하에서, 10~120°C에서 10분~2시간 반응시켜, 알코올을 스피로화하는 것에 의해, 목적으로 하는 상기 식(6)의 나프톨 화합물을 합성할 수 있다. 이러한 반응에 있어서, 상기 유기 금속 시약과 상기 식(15)으로 표시되는 케톤과의 반응 비율은, 넓은 범위에서 채용되지만, 바람직하게는 1:10~10:1(몰비)의 범위로부터 선택된다. 반응 온도는, -10~70°C가 바람직하고, 용매로서는, 비프로톤성 유기 용매, 예를 들면, 디에틸에테르, 테트라히드로퓨란, 벤젠, 톨루엔 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 알코올체의 중성~산성 조건하에서의 스피로화는, 예를 들면 아세트산, 염산, 황산, 벤젠설폰산, p-톨루엔설폰산, 산성 알루미나와 같은 산촉매를 사용하여 행하는 것이 바람직하다. 이러한 산촉매는, 알코올체 100중량부당 0.1~10중량부의 범위에서 사용하는 것이 호적하다. 스피로화에 있어서는, 테트라히드로퓨란, 벤젠, 톨루엔과 같은 용매가 사용된다.

[0194] 또한, 상기 식(7)으로 표시되는 프로파르길알코올 화합물은, 각종의 방법으로 합성할 수 있다. 예를 들면, 상기 식(7)에 대응하는 케톤 화합물과 리튬아세틸리드 등의 금속 아세틸렌 화합물과를 반응시키는 것에 의해, 용이하게 합성할 수 있다.

[0195] 이상과 같이 하여 합성되는 본 발명의 크로멘 화합물은, 톨루엔, 클로로포름, 테트라히드로퓨란 등의 범용의 유기 용매에 잘 녹는다. 이러한 용매에 상기 식(1)으로 표시되는 크로멘 화합물을 녹였을 때, 일반적으로 용액은 거의 무색 투명이며, 태양광 혹은 자외선을 조사하면 조속히 발색하고, 광을 차단하면 가역적으로 조속히 원래의 무색으로 돌아오는 양호한 포토크로믹 작용을 나타낸다.

[0196] (다른 포토크로믹 화합물과의 조합)

[0197] 본 발명의 크로멘 화합물은, 단독으로 중간색을 나타내지만, 포토크로믹 렌즈로서 요구되는 다양한 색조를 얻기 위해 다른 포토크로믹 화합물과 조합시켜서 사용할 수도 있다. 조합하는 포토크로믹 화합물은 공지의 화합물을 어떠한 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 폴리드, 폴리미드, 스피로옥사진, 크로멘 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 발퇴색 시의 색조를 균일하게 유지할 수 있고, 포토크로믹성의 열화에 따른 발색 시의 컬러쉬프트를 억제할 수 있고, 또한, 초기 착색을 작게 할 수 있다는 점으로부터 크로멘 화합물이 특히 바람직하다.

[0198] 즉, 본 발명의 크로멘 화합물을 함유하고, 또한 상기의 크로멘 화합물과 같이 발색 감도, 퇴색 속도가 양호하며, 또한, 초기 착색이 작은 다른 크로멘 화합물을 조합하는 것에 의해, 발퇴색 시의 색조가 균일하며, 또한, 높은 투명성을 주는 포토크로믹 조성물을 얻을 수 있다.

[0199] 또한, 본 발명의 크로멘 화합물과 다른 크로멘 화합물을 함유하는 포토크로믹 조성물로 할 경우, 각 크로멘 화합물의 배합 비율은, 원하는 색조에 따라 적의 결정된다. 그 경우, 본 발명의 크로멘 화합물 또는 다른 크로멘 화합물이 중합 단량체 100질량부에 대하여 0.001~10질량부로 하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 보다 바람직하게는, 코팅과 같은 박막, 예를 들면 100μm 정도의 박막의 경우에는, 코팅막 혹은 코팅막을 부여하는 중합성 단량체 100질량부에 대하여, 본 발명의 크로멘 화합물 0.001~5.0질량부와 다른 크로멘 화합물 0.001~5.0질량부로 색조를 조정하는 것이 좋다. 혹은 두꺼운 경화체, 예를 들면 두께 1밀리 이상의 경화체의 경우에는, 두꺼운 경화체 혹은 두꺼운 경화체를 부여하는 중합성 단량체 100질량부에 대하여, 본 발명의 크로멘 화합물 0.001~0.5질량부와 다른 크로멘 화합물 0.001~0.5질량부로 색조를 조정하는 것이 좋다.

[0200] (조합하는 안정제)

[0201] 본 발명의 크로멘 화합물은, 그 자체로도 내구성이 높지만, 하기에 나타내는 자외선 흡수제나 광안정제, 산화

방지제 등을 사용하는 것에 의해, 또한 내구성을 높게 할 수 있다. 자외선 흡수제로서는, 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 시아노아크릴레이트계 화합물, 트리아진계 화합물, 벤조에이트계 화합물 등의 공지의 자외선 흡수제를 사용할 수 있고, 특히, 시아노아크릴레이트계 화합물, 벤조페논계 화합물이 바람직하다. 상기 자외선 안정제는, 본 발명의 크로멘 화합물을 함유하는 중합 단량체 100질량부에 대하여, 0.001~5질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 광안정제로서는 공지의 헌더드아민을, 산화 방지제로서는 공지의 헌더드페놀을 사용할 수 있다. 상기의 광안정제, 산화 방지제는, 본 발명의 크로멘 화합물을 함유하는 중합 단량체 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하다.

[0202] (크로멘 화합물의 용도)

[0203] 또한, 본 발명의 크로멘 화합물은, 고분자 고체 매트릭스 중에서도 같은 포토크로믹 특성을 나타낸다. 이러한 대상이 되는 고분자 고체 매트릭스로서는, 본 발명의 크로멘 화합물이 균일하게 분산하는 것이면 된다. 그 중, 광학적으로 바람직한 것으로서는, 예를 들면 폴리아크릴산메틸, 폴리아크릴산에틸, 폴리메타크릴산메틸, 폴리메타크릴산에틸, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아미드, 폴리(2-히드록시에틸메타크릴레이트), 폴리디메틸실록산, 폴리카보네이트 등의 열가소성 수지를 들 수 있다.

[0204] 또한, 라디칼 중합성 다관능 단량체를 중합하여 이루어지는 열경화성 수지도 상기 고분자 매트릭스로서 사용할 수 있다. 이러한 라디칼 중합성 다관능 단량체로서는, 예를 들면 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜비스글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀A디메타크릴레이트, 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시에톡시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-메타크릴로일옥시에톡시페닐)프로판과 같은 다가 아크릴산에스테르 또는 다가 메타크릴산에스테르; 디알릴프탈레이트, 디알릴테레프탈레이트, 디알릴이소프탈레이트, 타르타르산디알릴, 에폭시숙신산디알릴, 디알릴푸마레이트, 클로렌산디알릴, 혼사프탈산디알릴, 디알릴카보네이트, 알릴디글리콜카보네이트, 트리메틸올프로판트리알릴카보네이트와 같은 다가 알릴 화합물; 1,2-비스(메타크릴로일티오)에탄, 비스(2-아크릴로일티오에틸)에테르, 1,4-비스(메타크릴로일티오메틸)벤젠과 같은 다가 티오아크릴산에스테르 또는 다가 티오메타크릴산에스테르; 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, β-메틸글리시딜메타크릴레이트, 비스페놀A-모노글리시딜에테르-메타크릴레이트, 4-글리시딜옥시메타크릴레이트, 3-(글리시딜-2-옥시에톡시)-2-히드록시프로필메타크릴레이트, 3-(글리시딜옥시-1-이소프로필옥시)-2-히드록시프로필아크릴레이트, 3-글리시딜옥시-2-히드록시프로필옥시)-2-히드록시프로필아크릴레이트와 같은 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르; 디비닐벤젠 등을 들 수 있다.

[0205] 또한, 상술한 라디칼 중합성 다관능 단량체를, 라디칼 중합성 단관능 단량체와 공중합시킨 공중합체도, 상기 고분자 매트릭스로서 사용할 수 있다. 이러한 라디칼 중합성 단관능 단량체로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레산과 같은 불포화 카르복시산; 아크릴산메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산벤질, 메타크릴산페닐, 2-히드록시에틸메타크릴레이트와 같은 아크릴산에스테르 또는 메타크릴산에스테르; 푸마르산디에틸, 푸마르산디페닐과 같은 푸마르산에스테르; 메틸티오아크릴레이트, 벤질티오아크릴레이트, 벤질티오메타크릴레이트와 같은 티오아크릴산에스테르 및 티오메타크릴산에스테르; 스티렌, 클로로스티렌, 메틸스티렌, 비닐나프탈렌, α-메틸스틸렌 다이머, 브로모스티렌과 같은 비닐 화합물을 들 수 있다.

[0206] 본 발명의 크로멘 화합물을 상기 고분자 고체 매트릭스 중에 분산시키는 방법으로서는 그 자체 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 상기 열가소성 수지와 크로멘 화합물을 용융 상태에서 혼련하여 크로멘 화합물을 수지 중에 분산시키는 방법, 혹은 상기 중합성 단량체에 크로멘 화합물을 용해시킨 후, 중합 촉매를 가하여 열 또는 광으로 중합시켜서 크로멘 화합물을 수지 중에 분산시키는 방법, 혹은 상기 열가소성 수지 및 열경화성 수지의 표면에 크로멘 화합물을 염색하는 것에 의해 크로멘 화합물을 수지 중에 분산시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0207] 본 발명의 크로멘 화합물은 포토크로믹재로서 광범위하게 이용할 수 있고, 예를 들면, 은염 감광재를 대신하는 각종의 기억 재료, 복사 재료, 인쇄용 감광체, 음극선 관용 기억 재료, 레이저용 감광 재료, 홀로그래피용 감광 재료 등의 각종의 기억 재료로서 이용할 수 있다. 그 외, 본 발명의 크로멘 화합물을 사용한 포토크로믹재는, 포토크로믹 렌즈 재료, 광학 필터 재료, 디스플레이 재료, 광량계, 장식 등의 재료로서도 이용할 수 있다.

[0208] 예를 들면 포토크로믹 렌즈에 사용할 경우에는, 균일한 조광 성능이 얻어지는 방법이면 특히 제한이 없고, 예를 들면 본 발명의 포토크로믹재를 균일하게 분산하여 이루어지는 폴리머 필름을 렌즈 중에 샌드위치 하는 방법, 혹은, 본 발명의 크로멘 화합물을 상기의 중합성 단량체 중에 분산시켜, 소정의 방법에 의해 중합하는 방법, 혹은, 이 화합물을 예를 들면 실리콘 오일 중에 용해하여 150~200℃에서 10~60분 걸쳐서 렌즈 표면에 함침시키

고, 또한 그 표면을 경화성 물질로 피복하고, 포토크로믹 렌즈로 하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리머 필름을 렌즈 표면에 도포하고, 그 표면을 경화성 물질로 피복하여, 포토크로믹 렌즈로 하는 방법 등도 사용된다.

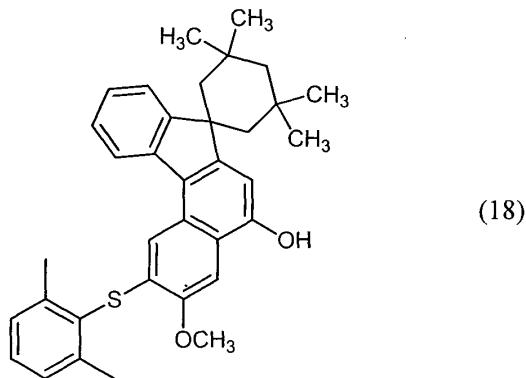
[0209] 또한 본 발명의 크로멘 화합물을 함유하는 중합 경화성 조성물로 이루어지는 코팅제를 렌즈 기재의 표면에 도포하여, 도막을 경화시켜도 된다. 이때, 렌즈 기재에는 미리 알칼리성 용액에 의한 표면 처리 혹은 플라스마 처리 등의 표면 처리를 실시해도 되며, 또한, 이들 표면 처리와 아울러 또는 이들 표면 처리를 행하지 않고, 기재와 코팅막과의 밀착성을 향상시키기 위해 프라이머를 사용할 수도 있다.

[0210] [실시예]

[0211] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

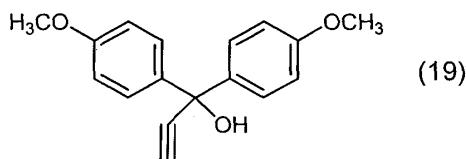
[0212] 실시예1(크로멘 화합물의 제조)

[0213] 하기 나프톨 화합물(18)



[0214]

[0215] 1.0g(1.9mmol)과, 하기의 프로파르길알코올 화합물(19)



[0216]

[0217] 0.80g(3.0mmol)을 툴루엔 70ml에 용해하고, p-톨루엔설�onium산을 0.022g 더 가하여 가열 환류하, 1시간 교반했다. 반응 후, 용매를 제거하고, 실리카겔 상에서의 크로마토그래피에 의해 정제하는 것에 의해, 백색 분말상의 생성물을 1.1g을 얻었다. 수율은 75%였다.

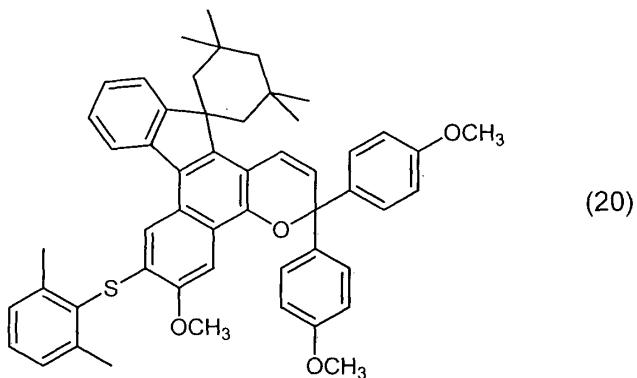
[0218] 이 생성물의 원소 분석치는, C 80.72%, H 6.80%, S 4.13%이며, $C_{52}H_{52}O_4S$ 의 계산치인 C 80.79%, H 6.78%, S 4.15%에 매우 잘 일치했다.

[0219] 또한, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, 1.0~3.0ppm 부근에 테트라메틸시클로헥산환의 메틸, 메틸렌 프로톤 및 티오페닐환의 오르토 위치의 메틸에 의거하는 24H의 피크, 82.3~4.0ppm 부근에 메톡시기의 메틸프로톤 9H의 피크, 85.6~9.0ppm 부근에 아로마틱한 프로톤 및 알켄의 프로톤에 의거하는 19H의 피크를 나타냈다.

[0220] 또한 ^{13}C -핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 110~160ppm 부근에 방향환의 탄소에 의거하는 피크, δ 80~140ppm 부근에 알켄의 탄소에 의거하는 피크, δ 20~60ppm에 알킬의 탄소에 의거하는 피크를 나타냈다.

[0221] 상기의 결과로부터, 단리 생성물이 하기 식(20)으로 표시되는 크로멘 화합물인 것을 확인했다.

[0222] 이) 식(20)으로 표시되는 크로멘 화합물이, 화합물 No.1에 해당한다.



[0223]

[0224] 실시예2~8(크로멘 화합물의 제조)

[0225] 실시예1과 같이 하여 표 3, 표 4, 표 5(실시예2~8)에 나타낸 크로멘 화합물을 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예1과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표 3, 표 4, 표 5에 나타내는 구조식으로 표시되는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 표 6에 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0226]

[표 3]

실험 No.	화합물 No.	원료	생성률(크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프탈 화합물 프로파르길알코올 화합물		
2	No.2			70
3	No.3			62
4	No.4			73

[0227]

[0228]

[표 4]

실시 예 No.	화합물 No.	원료		생성률(크로멘 화학률) 수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길알코올 화합물	
5	No.5			72
6	No.6			72

[0229]

[0230]

[표 5]

실험 No.	화합물 No.	원료		생성률(크로멘 화합물) (%)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길알코올 화합물		
7	No.7			75	72
8	No.8				

[0231]

[0232]

[표 6]

실험 예 No.	화합물 No.	실험 조건						1H-NMR(ppm)	
		C	H	N	S	C	H	N	S
1	No.1	80.79	6.78	4.15	80.45	6.63	4.29	δ 5.5-9.0 19H	
2	No.2	79.85	5.96	4.74	79.51	6.02	4.79	δ 0.5-4.5 33H	
3	No.3	79.21	6.08	4.40	79.00	5.95	4.30	δ 5.5-9.0 19H	
4	No.4	79.00	6.49	4.30	78.92	6.36	4.21	δ 0.5-4.5 21H	
5	No.5	79.77	6.93	1.69	3.88	79.77	6.94	δ 5.5-9.0 19H	
6	No.6	80.75	6.92	4.24	80.79	6.78	4.15	δ 0.5-4.5 38H	
7	No.7	79.15	6.64	8.13	79.01	6.63	8.10	δ 5.5-9.0 19H	
8	No.8	80.79	6.78	4.15	80.66	6.75	4.21	δ 0.5-4.5 33H	

[0233]

실시예9~16

[0234]

(코팅법에 의해 제작한 포토크로믹 플라스틱 렌즈의 물성 평가)

[0235]

상기 실시예1에서 얻어진 크로멘 화합물 No.1을 광중합 개시제, 및 중합성 단량체와 혼합 후, 렌즈 기재 표면에 도포하고, 또한 자외선을 조사하여, 렌즈 기재 표면의 도막을 중합했다.

[0236]

포토크로믹 경화성 조성물로서는, 라디칼 중합성 단량체로서 2,2-비스(4-메타크릴로일옥시펜타에톡시페닐)프로판/폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(평균 분자량 532)/트리메틸올프로판트리메타크릴레이트/폴리에스테르올리고머헥사아크릴레이트(다이셀유씨비(주)제, EB-1830)/글리시딜메타크릴레이트를 각각 50질량부/10질량부/10질량부/10질량부의 배합 비율로 배합한 것을 사용했다. 이 라디칼 중합성 단량체의 혼합물 90질량부에 대하여, 실시예1에서 얻어진 크로멘 화합물 No.1 1질량부를 첨가하여 충분하게 혼합한 후에, 광중합 개시제인 CGI1800{1-히드록시시클로헥실페닐케톤과 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸-펜틸포스핀옥사이드의 혼합물(전자 대 후자의 중량비 3:1)}을 0.3질량부, 안정제인 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-페리딜)세바케이트를 5질량부, 에틸렌비스(옥시에틸렌)비스[3-(5-tert-부틸-4-히드록시-m-톨릴)프로피오네이트]를 3질량부, 실란커플링제인 γ-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란을 7질량부 및 N-메틸디에탄올아민을 3질량부 첨가하여 충분하게 혼합하고, 포토크로믹 경화성 조성물로 했다.

[0237]

이어서, 상기 방법으로 얻어진 포토크로믹 경화성 조성물 약 2g을 MIKASA제 스핀코터 1H-DX2를 사용하여, 렌즈 기재(CR39 : 알릴 수지 플라스틱 렌즈; 굴절율=1.50)의 표면에 스핀 코팅했다. 이 표면이 코팅된 렌즈를 질소 가스 분위기 중에서 출력 120mW/cm²의 메탈할라이드램프를 사용하여, 3분간 조사하고, 경화시켜서 크로멘 화합물이 분산한 고분자막으로 피복된 광학 물품(포토크로믹 플라스틱 렌즈)을 제작했다(고분자막의 두께 : 40μm).

[0238]

얻어진 포토크로믹 플라스틱 렌즈에 대해서, 하기 포토크로믹 특성을 평가했다. 실시예1의 크로멘 화합물을 사용한 하기 평가의 결과를 표 7에 정리했다. 하기 평가는 23°C의 실온에서 실시했다.

- [0240] [1] 극대 흡수 파장(λ_{\max}) : 오오츠카덴시고교(주)제의 분광 광도계(순간 멀티 채널 포토디텍터 MCPD3000)에 의해 구한 발색 후의 극대 흡수 파장이며, 발색 시의 색조의 지표로 했다.
- [0241] [2] 발색 농도(A_0) : 상기 극대 흡수 파장에 있어서의, 120초간 광조사한 후의 흡광도{ ε (120)}와 광미조사 시의 흡광도 ε (0)와의 차이며, 발색 농도의 지표로 했다. 이 값이 높을수록 포토크로미성이 뛰어나다고 할 수 있다.
- [0242] [3] 더블 피크성(A_Y/A_B) : 황색(430nm~530nm에 최대 흡수 파장을 가짐)의 발색 농도(A_Y : λ_{\max} 의 값)와 청색 발색 부분(550nm~650nm에 최대 흡수 파장을 가짐)의 발색 농도(A_B : λ_{\max} 의 값)와의 비이며, 더블 피크성의 지표로 했다.
- [0243] [4] 퇴색 반감기[τ 1/2(sec.)] : 120초간 광조사 후, 광의 조사를 멈췄을 때에, 시료의 상기 극대 흡수 파장에 있어서의 흡광도가 { ε (120)- ε (0)}의 1/2까지 저하하는데 요하는 시간이며, 퇴색 속도의 지표로 했다. 이 시간이 짧을수록 퇴색 속도가 빠르다.
- [0244] [5] 흡수단(λ_0) : 상기 조건에서 얻어진 포토크로미 플라스틱 렌즈를 시료로 하고, 이것을 하룻밤 암소에서 보존한 뒤, 실온에서 자외 가시 분광 광도계(Shimadzu, UV-2550)로 300nm~800nm까지의 자외광의 투과율(T%)을 측정한다. 얻어진 자외광 흡수 곡선의 투과율(T%)이 50%가 되는 점을 통하도록, 당해 자외광 흡수 곡선에 대하여 접선을 긋고, 그 접선의 투과율(T%)이 0이 되는 흡수 파장을 흡수단(자외광 스펙트럼의 흡수단)으로 하고, 초기 착색의 지표로 했다. 예를 들면 안경 렌즈와 같은 광학 물품에 있어서는, 이 값이 낮을수록 초기 착색이 낮고, 광미조사 상태의 투명성이 높다.
- [0245] [6] 잔존율($A_{50}/A_0 \times 100$) : 얻어진 포토크로미 플라스틱 렌즈를 스가시켄키(주)제 제논 웨더미터 X25에 의해 50시간 촉진 열화시켰다. 그 후, 상기 발색 농도의 평가를 시험의 전후에서 행하여, 시험 전의 발색 농도(A_0) 및 시험 후의 발색 농도(A_{50})를 측정하고, 그 비(A_{50}/A_0)를 잔존율로 하여, 발색의 내구성의 지표로 했다. 잔존율이 높을수록 발색의 내구성이 높다.
- [0246] [7] 내열성 시험(ΔYI 와 컬러쉬프트) : 얻어진 포토크로미 플라스틱 렌즈를 110°C의 조건하에서 12시간 가열 시험을 행하고, 그 렌즈를 사용하여, 황색과 컬러쉬프트의 시험을 행했다. 이하에 측정 방법을 나타낸다.
- [0247] [7-1] 황변(ΔYI) : 렌즈 시료의 발색 전의 황색(YI)의 평가를 가열 시험 전후에서 행했다. 측정은, 스가시肯키(주)제의 색차계(SM-4)를 사용하여 측정했다. 시험 후의 YI(YI_{after}) 시험 전의 YI(YI_{before})의 차($\Delta YI=YI_{after}-YI_{before}$)가 클수록, 시험 후의 황변도가 큰 것을 나타낸다.
- [0248] [7-2] 컬러쉬프트{ $1-(A'_Y/A'_B)/(A_Y/A_B)$ } : [3]에 나타내는 더블 피크성의 측정을 가열 시험 전(A_Y/A_B)과 가열 시험 후(A'_Y/A'_B)에 평가했다. 가열 시험에 의한 컬러쉬프트는 {컬러쉬프트= $1-(A'_Y/A'_B)/(A_Y/A_B)$ }를 컬러쉬프트의 값이 클수록 가열 시험에 의한 발색 색조의 변화가 크고, 컬러쉬프트가 큰 것을 나타낸다.
- [0249] 또한, 크로멘 화합물로서 실시예2~8에서 얻어진 화합물(각각 No.2~8)을 사용한 이외는, 상기와 같이 하여 포토크로미 플라스틱 렌즈를 얻어, 그 특성을 평가했다. 그 결과를 정리하여 표 7에 나타낸다.

[0250]

[표 7]

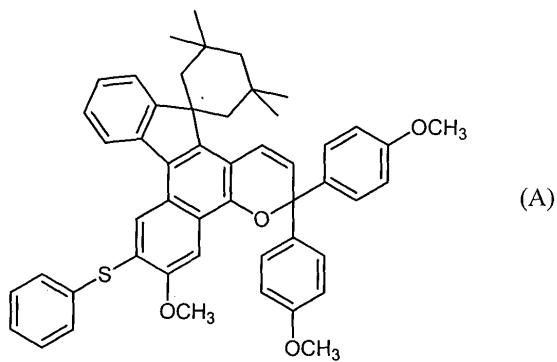
화합물 No.	극대 흡수 파장 (nm)	λ_{\max} (nm)	글색 농도	너클성 III크성	퇴색 반감기 (sec)	흡수 단 잔존율 $(A_{\infty}/A_0) \times 100\%$	$\Delta\gamma_1$ $1 - (A'_v/A'_B) / (A_v/A_B)$	내열성	
								λ_0 (nm)	$\Delta\gamma_1$ $1 - (A'_v/A'_B) / (A_v/A_B)$
실시예 9	No.1	461	0.77	1.33	40	410	39	1	0
실시예 10	No.2	570	0.58	0.64	40	110	88		
실시예 11	No.3	465	0.46	1.39	111	411	88	1.2	0.02
실시예 12	No.4	576	0.46	0.46	1.35	43	410	86	1.6
실시예 13	No.5	577	0.34	0.34	44	35	409	86	0.05
실시예 14	No.6	462	0.87	1.47	88	87	409	89	1.5
실시예 15	No.7	573	0.59	0.59	35	34	409	87	0.01
실시예 16	No.8	481	0.59	1.04	34	34	409	86	0
		588	0.57						
		450	0.76						
		568	0.45						
		450	0.79						
		564	0.56						
		460	0.76						
		569	0.57						

[0251]

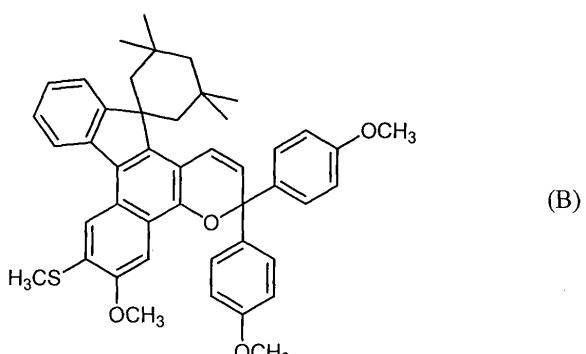
비교 예 1~4

[0252]

비교를 위해, 하기 식(A), (B), (C), (D)로 표시되는 화합물을 사용하여 실시예와 같이 하여 포토크로믹 플라스틱 렌즈를 얻어, 그 특성을 평가했다. 그 결과를 표 8에 나타낸다.

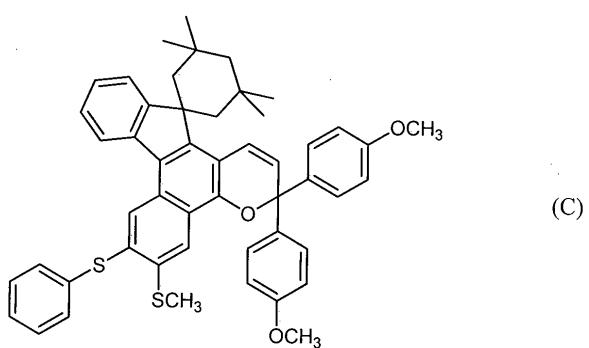


(A)

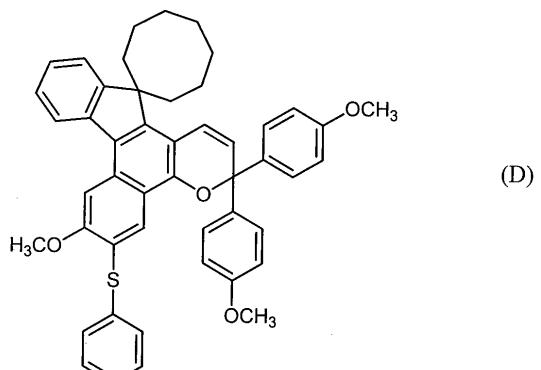


(B)

[0254]



(C)



(D)

[0255]

[0256]

[표 8]

화합물 No.	극대 흡수장 점(㎚)	발색 농도 A_0	더블 코크성 A_v/A_B	퇴색 반감기 $\tau_{1/2}$ (sec)	λ_o (㎚)	잔존률 $(A_{\infty}/A_0) \times 100\%$	내열성	
							$\Delta \gamma_1$	$1 - (\frac{A'_v}{A_v} / \frac{A'_B}{A_B})$
비교예 1 A	461	0.75	1.32	62	410	75	3.3	0.18
비교예 2 B	464	0.57	0.51	63	50	77		
비교예 3 C	481	0.573	0.34	1.50	50	411	82	3.7
비교예 4 D	580	0.481	0.41	1.54	69	413	87	3.5
	462	0.580	0.85	1.35	90	400	79	0.2
	573	0.462	0.63	90	90	78	78	0.25

[0257]

[0258]

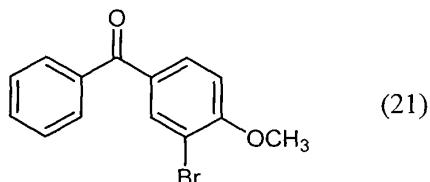
본 발명의 크로멘 화합물을 사용한 실시예9~16에 있어서의 포토크로믹 플라스틱 렌즈는, 비교예1(상기 식(A)으로 표시되는 크로멘 화합물), 비교예2(상기 식(B)으로 표시되는 크로멘 화합물), 비교예3(상기 식(C)으로 표시되는 크로멘 화합물) 및 비교예4(상기 식(D)으로 표시되는 크로멘 화합물)의 포토크로믹 플라스틱 렌즈에 비해, 높은 내열성을 가지면서, 퇴색 속도 및 내구성에 있어서 뛰어난 성능을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

[0259]

실시예17(나프탈 화합물의 제조)

[0260]

2-브로모아니솔 60.6g(324.2mmol)을, 0°C로 냉각한 염화알루미늄 51.8g(388.6mmol), 벤조일클로라이드 45.6g(324.3mmol)의 디클로로메탄(350㎖) 용액 중에 적하했다. 적하 종료 후, 2시간 교반했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행하여, 하기 식(21)



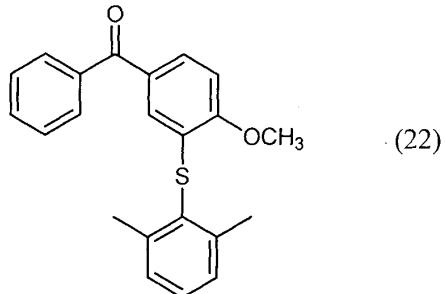
[0261]

으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 61.3g(210.7mmol, 수율 : 75%)로 하여 얻었다.

[0262]

아르곤 분위기하, 상기 식(21), N-에틸-N,N-디이소프로필아민 30.0g(232.0mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔

라듐 3.91g(4.2mmol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센 4.7g(8.4mmol), 2,6-디메틸티오벤젠 29.1g(210.7mmol)을 톨루엔 650mℓ에 용해하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(22)

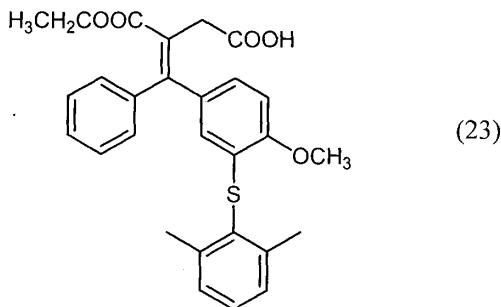


[0264]

으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 69.7g(200.0mmol, 수율 : 95%)로 하여 얻었다.

[0266]

상기 식(22), 숙신산디에틸 46.2g(265.0mmol)을 테트라하이드로퓨란 250mℓ에 용해하여, 55℃로 승온했다. 이 용액에, 칼륨-t-부톡시드 29.7g(265.0mmol)의 테트라하이드로퓨란 용액(250mℓ)을 적하하여, 1시간 교반했다. 반응 후, 진한 염산, 이어서, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하여, 하기 식(23)

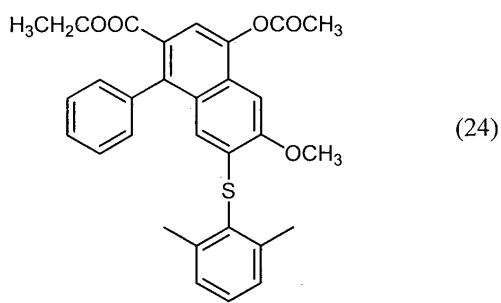


[0267]

으로 표시되는 화합물을 오렌지색의 오일 95.3g(200.0mmol, 수율 : 100%)로 하여 얻었다.

[0269]

상기 식(23), 아세트산나트륨 16.4g(200.0mmol) 및 무수아세트산 102.9g(1000.0mmol)을 톨루엔 300mℓ에 용해하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 메탄올로 재결정을 행함으로써 정제를 행하여, 하기 식(24)

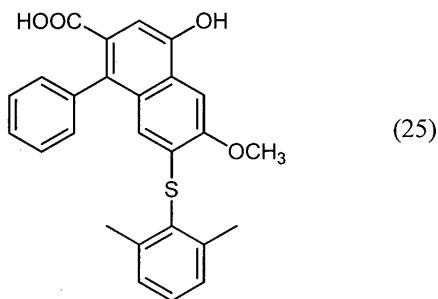


[0270]

으로 표시되는 화합물을 오렌지색의 고체 21.0g(42.0mmol, 수율 : 21%)로 하여 얻었다.

[0272]

상기 식(24)을 메탄올 100mℓ에 분산했다. 이 용액에 수산화나트륨 25.2g(630.0mmol)의 수용액 127mℓ를 가하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 진한 염산, 이어서, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 톨루엔으로 리슬러리를 행함으로써 정제를 행해 하기 식(25)

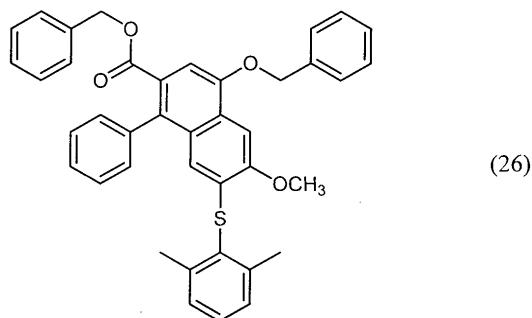


[0273]

[0274] 으로 표시되는 카르복시산 유도체를 황색 고체 16.6g(38.6mmol, 수율 : 92%)로 하여 얻었다.

[0275]

상기 식(25) 및 염화벤질 14.8g(107.4mmol)을 N,N-디메틸포름아미드 150mℓ에 용해했다. 이 용액에 탄산칼륨 15.4g(122.0mmol)을 가하여, 60℃로 승온하여, 3시간 교반했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거함으로써, 하기 식(26)

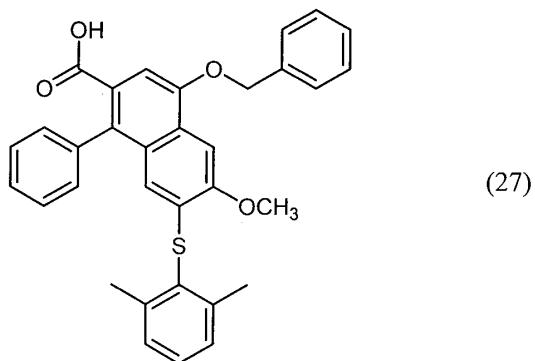


[0276]

[0277] 으로 표시되는 화합물을 황색 오일 21.2g(34.7mmol, 수율 : 90%)로 하여 얻었다.

[0278]

상기 식(26)을 이소프로필알코올 400mℓ에 분산했다. 이 용액에 수산화나트륨 30.0g(750.0mmol)의 수용액 150mℓ을 가하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 진한 염산, 이어서, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 톨루엔으로 리슬러리를 행함으로써 정제를 행하여 하기 식(27)

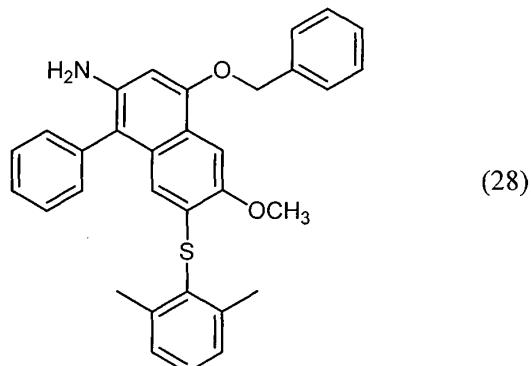


[0279]

[0280] 으로 표시되는 카르복시산 유도체를 황색 고체 17.5g(33.7mmol, 수율 : 97%)로 하여 얻었다.

[0281]

상기 식(27)을 톨루엔 300mℓ에 분산했다. 이 용액에 트리에틸아민 90.0g(891.1mmol)과 디페닐포스포릴아지드 15.9g(57.9mmol)을 가하여, 실온에서 2시간 교반했다. 이 용액에, 에탄올 20.0g(435.3mmol)을 가하여, 70℃에서 2시간 반응했다. 이 용액에, 에탄올 500mℓ를 가하고, 이어서, 수산화칼륨 74.7g(1335.0mmol)을 가하여, 6시간 환류했다. 반응 후, 에탄올을 상압 유거하고, 테트라히드로퓨란을 가하고, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하는 것에 의해 하기 식(28)

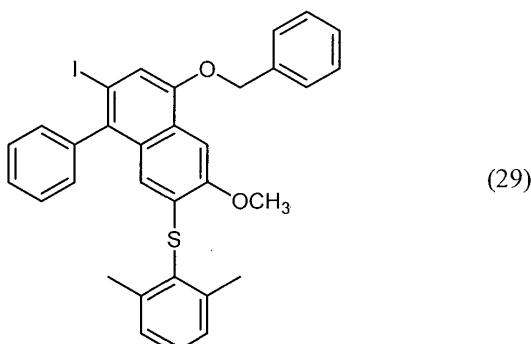


[0282]

[0283] 으로 표시되는 화합물을 황색 고체 14.6g(29.7mmol, 수율 : 88%)로 하여 얻었다.

[0284]

상기 식(28)을 아세토니트릴 350ml에 분산하고, 6% 염산 수용액 113.7g(187.1mmol)을 가하여, 0°C~5°C로 냉각했다. 이 용액에, 33% 아질산나트륨 수용액 11.7g(56.7mmol)을 가하여, 30분 교반했다. 이 용액에 50% 요오드화 칼륨 수용액 47.1g(283.5mmol)을 가하여, 실온에서 5시간 교반했다. 반응 후, 툴루엔을 가하고, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(29)

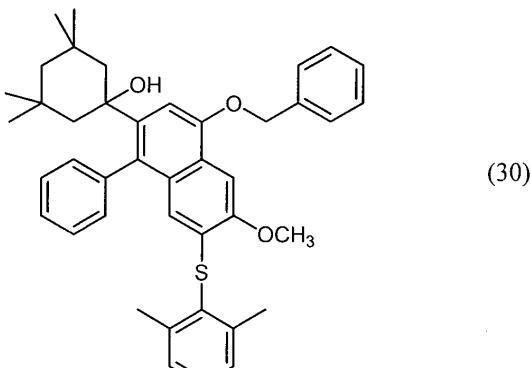


[0285]

[0286] 으로 표시되는 화합물을 황색 고체 14.3g(23.8mmol, 수율 : 80%)로 하여 얻었다.

[0287]

상기 식(29)을 툴루엔 600ml에 분산하여, -30°C로 냉각했다. 이 용액에, n-부틸리튬(1.6M 헥산 용액) 28.1ml(44.9mmol)을 적하하여, 30분 교반했다. 이 용액에, 3,3,5,5-테트라메틸시클로헥산온 7.4g(47.8mmol)의 툴루엔 용액 14.8g을 적하하여, 0°C에서 3시간 교반했다. 반응 후, 툴루エン을 가하고, 물로 세정을 행하여, 용매 제거 후, 메탄올로 리슬러리를 행함으로써 정제하여, 하기 식(30)

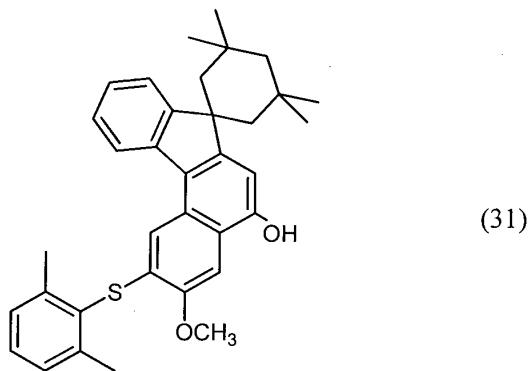


[0288]

[0289] 으로 표시되는 화합물을 황색 고체 9.5g(15.0mmol, 수율 : 63%)로 하여 얻었다.

[0290]

상기 식(30) 및 (±)-10-캠퍼설론산 221.1mg(0.9mmol)을 툴루엔 150ml에 용해하여, 30분 환류했다. 실온까지 방냉 후, 이 용액을 90°C로 승온한 p-톨루엔설론산 4.5g(27.3mmol)의 툴루엔 용액 100ml 중에 가하여, 4시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(31)



[0291]

[0292]

으로 표시되는 나프톨 화합물을 황색 고체 3.6g(6.8mmol, 수율 : 45%)로 하여 얻었다.

[0293]

이 생성물의 원소 분석치는 C : 80.51%, H : 7.21%, S : 6.20%이며, $C_{35}H_{38}O_2S$ 의 계산치인 C : 80.42%, H : 7.33%, S : 6.13%에 잘 일치했다.

[0294]

또한, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 0.5~4.5ppm 부근에 메톡시기 및 알킬기에 의거하는 27H의 피크, δ 5.0~6.9.0ppm 부근에, 아로마틱한 프로톤에 의거하는 10H의 피크를 나타냈다.

[0295]

또한, ^{13}C -핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 110~160ppm 부근에 방향환의 탄소에 의거하는 피크, δ 20~80ppm에 알킬기의 탄소에 의거하는 피크를 나타냈다.

[0296]

상기의 결과로부터 단리 생성물은, 상기 식(31)으로 표시되는 화합물인 것을 확인했다.

[0297]

이 화합물은, 상기 실시예1에서 사용한 나프톨 화합물이다.

[0298]

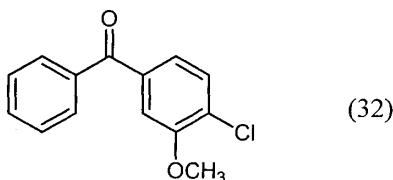
실시예18(나프톨 화합물의 제조)

[0299]

Mg 8.7g(357.06mmol)과 소량의 요오드를 THF 200mL에 용해시킨 후, 거기에 THF 500mL에 용해시킨 5-브로모-2-클로로아니솔 71.9g(324.6mmol)을 적하했다. 적하 종료 후, 3시간 환류하고, grignard 시약을 조정한 후, 실온으로 냉각했다. 그 후, 염화벤조일 50.2g(357.06mmol)에 조제한 grignard 시약을 적하하여, 5시간 교반했다. 반응 후

[0300]

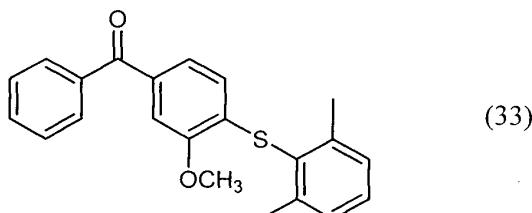
물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(32)으로 표시되는 벤조페논 유도체의 백색 고체 32.0g(129.8mmol, 수율 : 40%)로 하여 얻었다.



[0301]

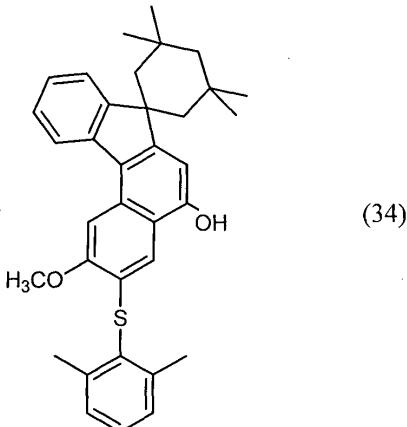
[0302]

아르곤 분위기하, 상기 식(32), 나트륨-t-부톡시드 13.7g(142.8mmol), 비스(디벤질리덴아세톤)팔라듐 0.7g(1.3mmol), 1-디시클로헥실포스피노2-디t-부틸포스피노에틸페로센 1.75g(1.3mmol), 2,6-디메틸티오벤젠 17.9g(129.8mmol)을 툴루엔 400mL에 용해하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(33)으로 표시되는 벤조페논 유도체의 백색 고체 41.1g(118.1mmol, 수율 : 91%)을 얻었다.



[0303]

[0304] 이하, 상기 식(33)으로 표시되는 벤조페논 유도체를 사용하여, 실시예17과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(34)



[0305]

[0306] 으로 표시되는 나프톨 화합물을 황색 고체 2.0g(3.9mmol, 수율 : 3%)로 하여 얻었다.

[0307] 이 생성물의 원소 분석치는 C : 80.38%, H : 7.30%, S : 6.10%이며, $C_{35}H_{38}O_2S$ 의 계산치인 C : 80.42%, H : 7.33%, S : 6.13%에 잘 일치했다.

[0308] 또한, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 0.5~4.5ppm 부근에 메톡시기 및 알킬기에 의거하는 27H의 피크, δ 5.0~6.9.0ppm 부근에, 아로마틱한 프로톤에 의거하는 10H의 피크를 나타냈다.

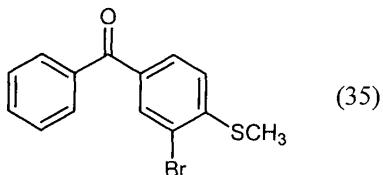
[0309] 또한, ^{13}C -핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 110~160ppm 부근에 방향환의 탄소에 의거하는 피크, δ 20~80ppm에 알킬기의 탄소에 의거하는 피크를 나타냈다.

[0310] 상기의 결과로부터 단리 생성물은, 상기 식(34)으로 표시되는 화합물인 것을 확인했다.

[0311] 이 화합물은, 상기 실시예8에서 사용한 나프톨 화합물이다.

[0312] 실시예19(나프톨 화합물의 제조)

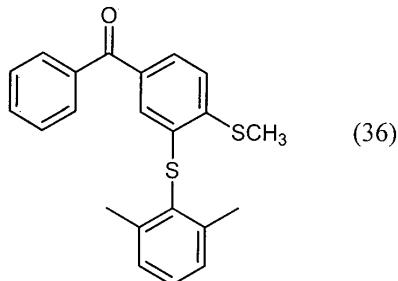
[0313] m-브로모메틸티오벤젠 51.3g(300mmol)을, 0°C로 냉각한 염화알루미늄 47.9g(359.6mmol), 벤조일클로라이드 42.2g(300mmol)의 디클로로메탄(350mL) 용액 중에 적하했다. 적하 종료 후, 2시간 교반했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행하여, 하기 식(35)



[0314]

[0315] 으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 58.1g(189mmol, 수율 : 63%)로 하여 얻었다.

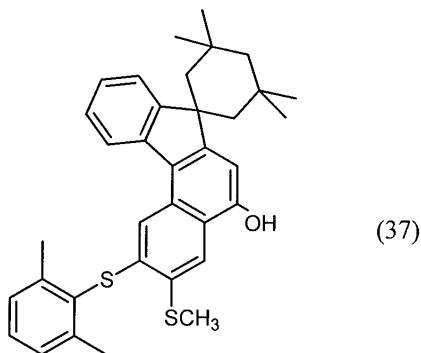
[0316] 아르곤 분위기하, 상기 식(35) 56.9g(185mmol), N-에틸-N,N-디이소프로필아민 51.1g(370mmol), 트리스(디벤질리텐 아세톤)디팔라듐 1.7g(1.9mmol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센 2.1g(3.7mmol), 2,6-디메틸티오벤젠 28.1g(203.5mmol)을 톨루エン 850mL에 용해하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(36)



[0317]

[0318]

으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 60.7g(166.5mmol, 수율 : 90%)로 하여 얻었다. 이하, 상기 식(36)으로 표시되는 벤조페논 유도체를 사용하여, 실시예17과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(37)



[0319]

[0320]

으로 표시되는 나프톨 화합물을 황색 고체 1.6g(3.0mmol, 수율 : 3.1%)로 하여 얻었다.

[0321]

이 생성물의 원소 분석치는 C : 78.02%, H : 7.11%, S : 11.9%이며, $C_{35}H_{38}OS_2$ 의 계산치인 C : 78.23%, H : 7.19%, S : 11.9%에 잘 일치했다.

[0322]

또한, 프로톤 핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 0.5~4.5ppm 부근에 메톡시기 및 알킬기에 의거하는 28의 피크, δ 5.0~ δ 9.0ppm 부근에, 아로마틱한 프로톤에 의거하는 10H의 피크를 나타냈다.

[0323]

또한, ^{13}C -핵자기 공명 스펙트럼을 측정한 바, δ 110~160ppm 부근에 방향환의 탄소에 의거하는 피크, δ 20~80ppm에 알킬기의 탄소에 의거하는 피크를 나타냈다.

[0324]

상기의 결과로부터 단리 생성물은, 상기 식(37)으로 표시되는 화합물인 것을 확인했다. 이 화합물은 실시예7에서 사용한 화합물이다.

[0325]

실시예20~23(나프톨 화합물의 제조)

[0326]

실시예17과 같이 하여 표에 나타낸 나프톨 화합물을 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표 1~3에 나타내는 실시예에서 사용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 9에는, 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 1H -NMR 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0327]

[표 9]

실시예 No.	사용한 크로멘 화합물 No. *	실험치			계산치			$^1\text{H-NMR}$ (ppm)
		C	H	S	C	H	S	
20	2	78.75	6.23	7.43	78.84	6.14	7.52	δ 5.5~9.0 10H
								δ 0.5~4.5 16H
21	3	77.80	6.15	6.45	77.70	6.11	6.48	δ 5.5~9.0 10H
								δ 0.5~4.5 20H
22	4	77.75	6.65	6.40	77.61	6.71	6.28	δ 5.5~9.0 10H
								δ 0.5~4.5 24H
23	6	77.90	6.93	6.23	77.83	6.92	6.11	δ 5.5~9.0 11H
								δ 0.5~4.5 25H

*나프톨 화합물을 사용하여 얻어진 크로멘 화합물 No.

[0328]

[0329] 실시예24~46(크로멘 화합물의 제조)

[0330]

실시예1과 같이 하여 표 10~15(실시예24~46)에 나타낸 크로멘 화합물을 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예1과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과 표 10~15에 나타내는 구조식으로 표시되는 화합물인 것을 확인했다. 또한, 표 16에 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0331]

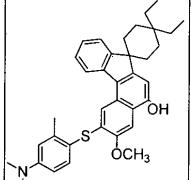
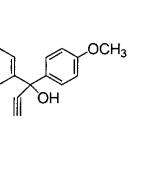
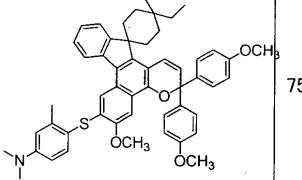
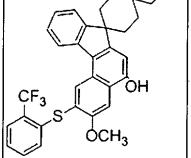
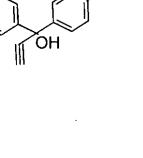
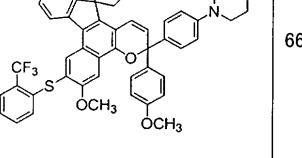
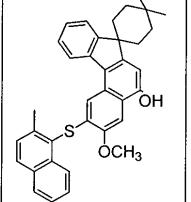
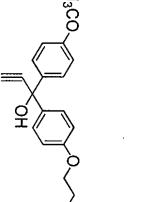
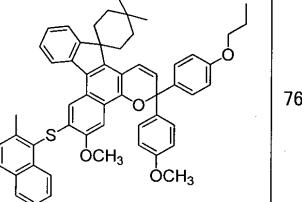
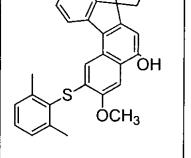
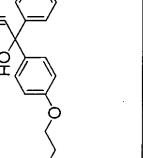
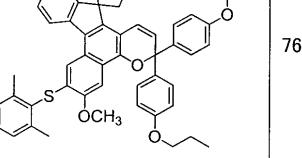
[표 10]

실시예 No.	화합물 No.	원료		생성물(크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
24	No. 9				77
25	No. 10				75
26	No. 11				70
27	No. 12				73

[0332]

[0333]

[표 11]

실시예 No.	화합물 No.	원료		생성물 (크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
28	No. 13				75
29	No. 14				66
30	No. 15				76
31	No. 16				76

[0334]

[0335]

[표 12]

실시예 No.	화합물 No.	원료		생성물(크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
32	No. 17				74
33	No. 18				73
34	No. 19				73
35	No. 20				70

[0336]

[0337]

[표 13]

실시예 No.	화합물 No.	원료		생성물 (크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
36	No. .21				71
37	No. .22				68
38	No. .23				65
39	No. .24				69

[0338]

[0339]

[표 14]

실 시 예 No.	화 합 물 No.	원료		생성물 (크로멘 화합물)	수 율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
40	No. 25				72
41	No. 26				73
42	No. 27				76
43	No. 28				75

[0340]

[0341]

[표 15]

실시예 No.	화합물 No.	원료		생성물 (크로멘 화합물)	수율 (%)
		나프톨 화합물	프로파르길 알코올 화합물		
44	No. 29				73
45	No. 30				71
46	No. 31				68

[0342]

[0343]

[표 16]

실시예 No.	화합물 No.	계산치				실험치				¹ H-NMR(ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
24	No.9	80.79	6.78		4.15	80.78	6.78		4.10	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 33H
25	No.10	79.77	6.94	1.69	3.87	79.78	7.00	1.68	3.77	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 42H
26	No.11	79.96	7.18	1.64	3.75	79.88	7.18	1.60	3.80	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 42H
27	No.12	79.76	7.18	1.64	3.75	79.72	7.15	1.66	3.77	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 42H
28	No.13	79.37	6.91	1.75	4.00	79.45	7.00	1.73	3.98	δ 5.5-9.0 18H δ 0.5-4.5 37H
29	No.14	74.72	6.04	1.61	3.69	74.77	6.08	1.62	3.71	δ 5.5-9.0 20H δ 0.5-4.5 32H
30	No.15	81.65	6.48		3.96	81.58	6.49		3.95	δ 5.5-9.0 22H δ 0.5-4.5 30H
31	No.16	81.24	6.94		3.94	81.20	6.91		3.90	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 37H
32	No.17	77.21	7.04	1.55	3.55	77.22	7.10	1.50	3.52	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 44H
33	No.18	78.50	7.05	1.61	3.68	78.59	7.07	1.59	3.62	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 42H
34	No.19	81.65	6.48		3.96	81.63	6.39		4.01	δ 5.5-9.0 22H δ 0.5-4.5 30H
35	No.20	80.77	6.89	1.57	3.59	80.71	6.79	1.51	3.57	δ 5.5-9.0 22H δ 0.5-4.5 39H
36	No.21	80.55	6.61		7.31	80.60	6.65		7.29	δ 5.5-9.0 24H δ 0.5-4.5 34H
37	No.22	78.10	6.68	3.44	7.85	78.05	6.62	3.44	7.82	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 35H
38	No.23	79.58	7.16		3.79	79.55	7.12		3.75	δ 5.5-9.0 18H δ 0.5-4.5 42H
39	No.24	79.85	7.12	1.73	3.85	79.87	7.06	1.66	3.81	δ 5.5-9.0 20H δ 0.5-4.5 39H
40	No.25	79.57	6.68	1.75	4.01	79.57	6.66	1.76	4.04	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 34H
41	No.26	80.61	6.49		4.30	80.58	6.52		4.32	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 29H
42	No.27	79.87	7.06	1.66	3.81	79.39	6.72	1.51	3.57	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 40H
43	No.28	79.96	7.18	1.64	3.75	79.9	7.21	1.68	3.72	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 42H
44	No.29	81.12	7.29		3.87	81.15	7.32		3.82	δ 5.5-9.0 19H δ 0.5-4.5 41H
45	No.30	76.28	6.28	1.68	3.84	76.32	6.32	1.71	3.80	δ 5.5-9.0 20H δ 0.5-4.5 32H
46	No.31	78.47	6.79	1.45	6.65	78.45	6.70	1.42	6.61	δ 5.5-9.0 22H δ 0.5-4.5 43H

[0344]

실시예47~69

(코팅법에 의해 제작한 포토크로믹 플라스틱 렌즈의 물성 평가)

[0345]

상기 실시예1에서 나타내는 것과 같은 방법에 따라, 포토크로믹 렌즈를 얻어, 그 특성을 평가했다. 그 결과를 표 17, 표 18에 나타낸다.

[0348]

[표 17]

화합물 No.	극대 흡수 파장 (nm)	극대 흡수 능도 A_0	발색 능도 A_v/A_b	더블 피크성 $\tau_{1/2}$ (sec)	토색 반감기 λ_o (nm)	흡수단 잔존율 $(A_{50}/A_0) \times 100\%$	내열성	
							ΔY_t	$1 - (A'_v/A'_b) / (A_v/A_b)$
실시예 47	No.9	462	1.03	1.29	81	410	89	1
		569	0.8		82		89	0
실시예 48	No.10	480	0.81	1.03	78	409	89	1.1
		589	0.79		79		89	0
실시예 49	No.11	460	0.77	0.97	78	401	88	0.5
		567	0.79		78		89	0
실시예 50	No.12	480	0.76	0.97	79	409	88	0.9
		589	0.78		78		89	0
실시예 51	No.13	482	0.77	1.00	82	412	85	1.3
		591	0.77		82		84	0.07
실시예 52	No.14	476	0.7	0.92	77	409	90	1.8
		583	0.76		77		90	0.1
실시예 53	No.15	466	1.01		88	412	87	1.1
		576	0.79	1.28	89		87	0.08
실시예 54	No.16	462	1.03	1.34	95	411	85	1
		571	0.77		95		84	0
실시예 55	No.17	475	0.84		210	412	84	1.1
		583	0.85	0.99	210		84	0
실시예 56	No.18	475	0.77	1.00	85	410	88	1.1
		585	0.77		85		88	0.08
실시예 57	No.19	462	1.05	1.35	90	409	86	1.2
		571	0.78		90		86	0.08
실시예 58	No.20	476	0.58	0.98	43	410	87	1.2
		586	0.59		42		87	0.09

[0349]

[0350]

[표 18]

화합물 No.	극대 흡수 파장 (nm)	발색 농도 A_α	더블 피크성 A_γ/A_β	퇴색 반감기 $\tau^{1/2}$ (sec)	λ_o (nm)	잔존율 (A_{90}/A_0 x 100%)	내열성	
							ΔY_1	$1 - (A'_\gamma/A'_\beta) / (A'_\gamma/A'_\beta)$
실시 예 59	No.21	462	0.89	1.44	92	410	86	1.1
실시 예 60	No.22	571	0.62	1.44	91	86	0.1	0.1
실시 예 61	No.23	570	0.62	1.44	93	411	78	1.2
실시 예 62	No.24	460	0.98	1.51	99	410	78	0.09
실시 예 63	No.25	571	0.65	1.51	100	80	80	1.1
실시 예 64	No.26	470	0.67	1.40	35	402	87	0.6
실시 예 65	No.27	568	0.48	1.42	35	402	87	0.01
실시 예 66	No.28	475	0.78	1.01	86	410	88	1
실시 예 67	No.29	585	0.77	1.01	85	410	88	0
실시 예 68	No.30	460	0.88	1.42	92	409	89	0.9
실시 예 69	No.31	570	0.62	1.42	92	409	88	0
실시 예 70	No.32	480	0.76	0.97	80	409	88	1
실시 예 71	No.33	589	0.78	0.97	80	409	88	0
실시 예 72	No.34	479	0.76	0.97	83	410	88	1
실시 예 73	No.35	587	0.78	0.97	83	410	87	0
실시 예 74	No.36	462	1.03	1.30	89	410	86	1
실시 예 75	No.37	569	0.79	0.99	89	410	86	0
실시 예 76	No.38	480	0.79	1.01	78	409	85	1.8
실시 예 77	No.39	588	0.78	1.01	79	409	84	0.8
실시 예 78	No.40	481	0.81	1.03	82	413	81	1.7
실시 예 79	No.41	588	0.79	1.03	81	413	80	0.7

[0351]

[0352]

본 발명의 크로멘 화합물을 사용한 실시 예 47~69에 있어서의 포토크로믹 플라스틱 렌즈는, 비교 예 1(상기 식(A)으로 표시되는 크로멘 화합물), 비교 예 2(상기 식(B)으로 표시되는 크로멘 화합물), 비교 예 3(상기 식(C)으로 표시되는 크로멘 화합물) 및 비교 예 4(상기 식(D)으로 표시되는 크로멘 화합물)의 포토크로믹 플라스틱 렌즈에 비해, 높은 내열성을 가지면서, 퇴색 속도 및 내구성이 있어서 뛰어난 성능을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

[0353]

실시 예 70, 75, 83(나프톨 화합물의 제조)

[0354]

실시 예 70은 표 10의 실시 예 24, 실시 예 75는 표 11의 실시 예 31, 실시 예 83은 표 14의 실시 예 40에 있어서의 나프톨 화합물의 제조예이며, 이들은 실시 예 17과 같이 하여 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시 예 17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표에 나타내는 실시 예에서 사용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 19에는, 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0355]

실시 예 71(나프톨 화합물의 제조)

[0356]

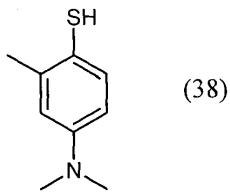
실시 예 71은 표 10의 실시 예 26의 나프톨 화합물의 제조예이며, 실시 예 18과 같은 방법으로 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시 예 17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표에 나타내는 실시 예에서 사

용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0357] 실시예72(나프톨 화합물의 제조)

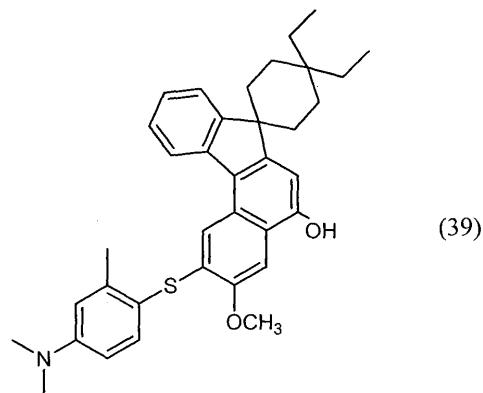
[0358] 실시예72는, 표 11의 실시예28의 나프톨 화합물의 제조예이다.

[0359] 4-브로모-N,N,3-트리메틸아닐린 85.64g(400mmol)을 디에틸에테르 500mL에 용해시킨 후, -78°C로 냉각했다. 이 용액에, n-부틸리튬(1.6M 헥산 용액) 275.4mL(440.0mmol)을 적하하여, 30분 교반했다. 이 용액에, 황 12.82g(400mmol)의 디에틸에테르 용액 64.1g을 적하하여, 0°C에서 3시간 교반했다. 반응 후, 디에틸에테르를 가하고, 물로 세정을 행하여, 용매 제거 후, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제하여, 하기 식(38)



[0360]

[0361] 으로 표시되는 티오벤젠 유도체를 황색 고체 33.7g(140mmol, 수율 : 35%)로 하여 얻었다. 이하, 실시예17과 마찬가지로, 얻어진 티오벤젠 유도체와 벤조페논 유도체(21)를 커플링하고, 이어서 같은 조작을 행함으로써 하기 식(39)



[0362]

[0363] 으로 표시되는 나프톨 화합물을 얻었다. 이 화합물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석하여, 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

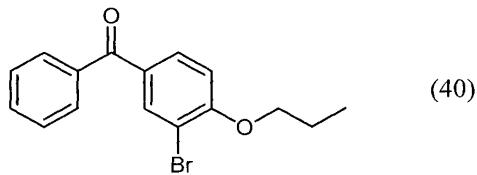
[0364] 실시예73, 74, 76, 80, 83, 84(나프톨 화합물의 제조)

[0365] 실시예73은 표 11의 실시예29, 실시예74는 표 11의 실시예30, 실시예76은 표 12의 실시예32, 실시예80은 표 13의 실시예37, 실시예83은 표 14의 실시예40, 실시예84는 표 15의 실시예45에 있어서의 나프톨 화합물의 제조예이다. 실시예73은 2-트리플루오로브로모벤젠, 실시예74는 2-메틸브로모나프탈렌, 실시예76은 1,2-디메톡시티오벤젠, 실시예80은 3-브로모-4-메틸파리딘, 실시예83은 2,6-디메틸티오벤젠, 실시예84는 2-클로로브로모벤젠을 출발 원료로서 사용한 이외는 실시예72와 같은 방법으로 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표에 나타내는 실시예에서 사용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 19에는, 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0366] 실시예77(나프톨 화합물의 제조)

[0367] 실시예77은, 표 12의 실시예33의 나프톨 화합물의 제조예이다.

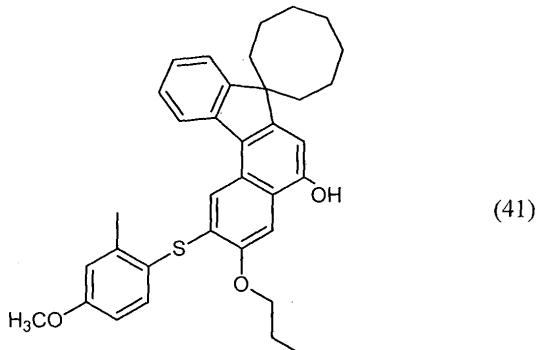
[0368] 1-브로모-2-프로포시벤젠 69.7g(324.2mmol)을, 0°C로 냉각한 염화알루미늄 51.8g(388.6mmol), 벤조일클로라이드 45.6g(324.3mmol)의 디클로로메탄(350mL) 용액 중에 적하했다. 적하 종료 후, 2시간 교반했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행하여, 하기 식(40)



[0369]

[0370]

으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 67.3g(210.7mmol, 수율 : 65%)로 하여 얻었다. 이하, 상기 식(40)으로 표시되는 벤조페논 유도체를 사용하고, 4-메톡시-2-메틸티오벤젠을 사용하여, 실시예17과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(41)



[0371]

[0372]

으로 표시되는 나프톨 화합물 얻었다. 이 화합물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석하고, 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 ¹H-NMR 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0373]

실시예82(나프톨 화합물의 제조)

[0374]

실시예82는 표 13의 실시예39의 나프톨 화합물의 제조예이며, 2-모르폴린브로모벤젠을 출발 원료로 사용한 것 외에는, 실시예17과 같은 방법으로 나프톨 화합물을 합성했다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표에 나타내는 실시예에서 사용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 19에는, 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 ¹H-NMR 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0375]

실시예78(나프톨 화합물의 제조)

[0376]

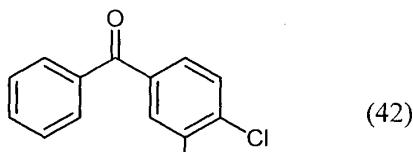
실시예78은, 표 12의 실시예35의 나프톨 화합물의 제조예이다.

[0377]

Mg 8.7g(357.06mmol)과 소량의 요오드를 THF 200mL에 용해시킨 후, 거기에 THF 500mL에 용해시킨 1-브로모-4-클로로-3-에톡시벤젠 84.6g(324.6mmol)을 적하했다. 적하 종료 후, 3시간 훈류하고, grignard 시약을 조정한 후, 실온으로 냉각했다. 그 후, 염화벤조일 50.2g(357.06mmol)에 조제한 grignard 시약을 적하하여, 5시간 교반했다. 반응 후

[0378]

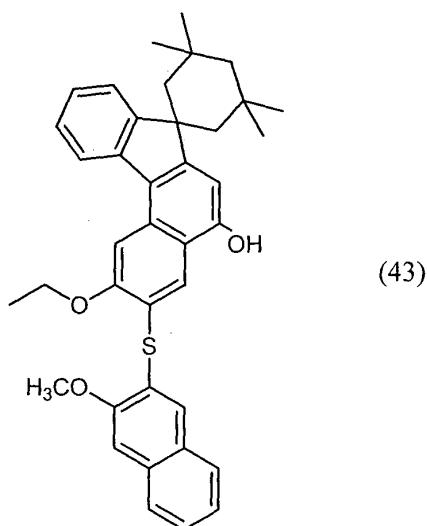
물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(42)으로 표시되는 벤조페논 유도체의 백색 고체 29.6g(113.6mmol, 수율 : 35%)로 하여 얻었다.



[0379]

[0380]

이하, 실시예28과 마찬가지로 2-메틸브로모나프탈렌으로부터 2-메틸티오나프탈렌을 합성하고, 그것을 사용하여, 실시예18과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(43)



[0381]

[0382] 으로 표시되는 나프톨 화합물을 얻었다. 이 화합물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석하고, 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0383]

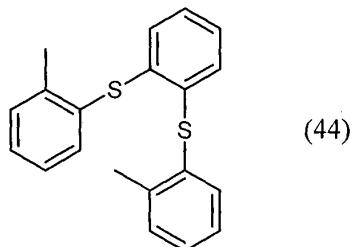
실시예79(나프톨 화합물의 제조)

[0384]

실시예79은, 표 13의 실시예36의 나프톨 화합물의 제조예이다.

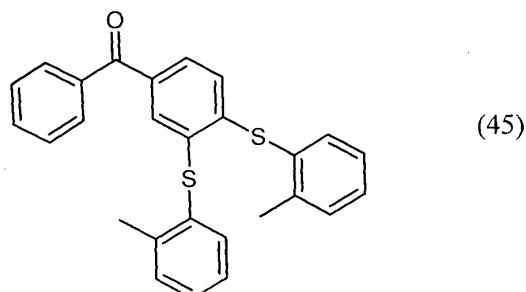
[0385]

아르곤 분위기하, o-디브로모벤젠 94.4g(400mmol), N-에틸-N,N-디이소프로필아민 221.2g(1600.0mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐 7.3g(8.0mmol), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센 8.9g(16.0mmol), 2-디메틸티오벤젠 109.3g(880mmol)을 톨루엔 800mℓ에 용해하여, 3시간 환류했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행함으로써, 하기 식(44)



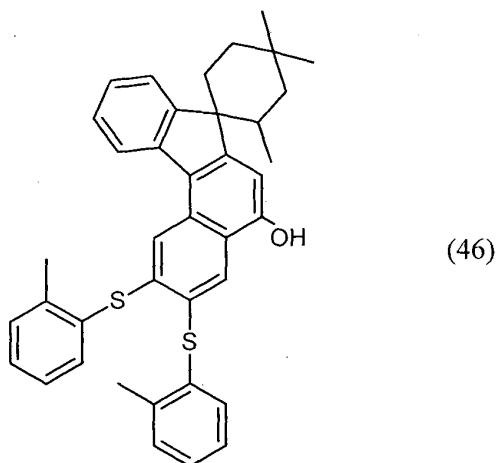
[0386]

[0387] 를 황색 고체 122.5g(380mmol, 수율 : 95%)로 하여 얻었다. 이하, 실시예17과 마찬가지로 벤조일클로라이드와 커플링하여, 하기 식(45)



[0388]

[0389] 벤조페논 유도체의 황색 고체 29.9g(70mmol, 수율 : 20%) 취득했다. 이하, 실시예17과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(46)



[0390]

으로 표시되는 나프톨 화합물을 얻었다. 이 화합물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석하고, 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0391]

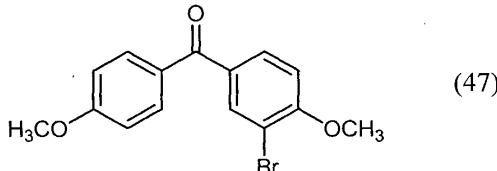
실시예81(나프톨 화합물의 제조)

[0392]

실시예81은, 표 13의 실시예38의 나프톨 화합물의 제조예이다.

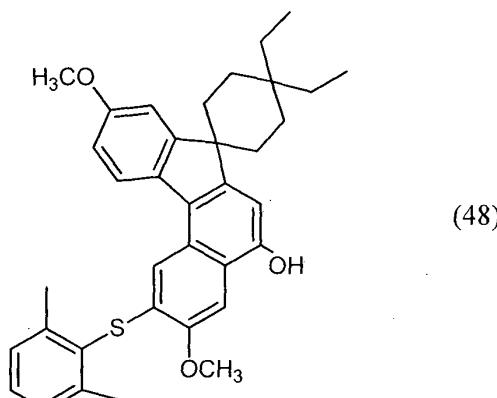
[0393]

2-브로모아니솔 60.6g(324.2mmol)을, 0°C로 냉각한 염화알루미늄 51.8g(388.6mmol), 3-메톡시벤조일클로라이드 55.31g(324.3mmol)의 디클로로메탄(350m ℓ) 용액 중에 적하했다. 적하 종료 후, 2시간 교반했다. 반응 후, 물로 세정을 행하여, 용매를 제거하고, 칼럼 크로마토그래프법에 의해 정제를 행하여, 하기 식(47)



[0394]

으로 표시되는 벤조페논 유도체를 황색 고체 67.7g(210.7mmol, 수율 : 65%)로 하여 얻었다. 이하, 실시예17과 같은 조작을 행한 바, 하기 식(48)



[0395]

으로 표시되는 나프톨 화합물을 얻었다. 이 화합물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석하고, 확인했다. 표 19에는, 이 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

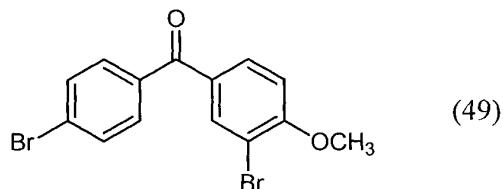
[0396]

실시예85(나프톨 화합물의 제조)

[0397]

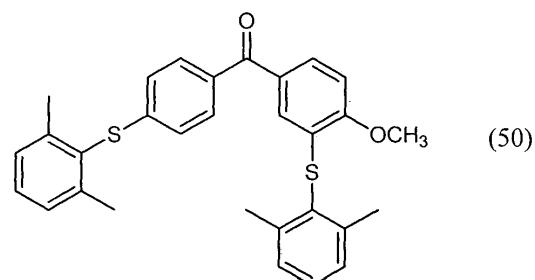
실시예85은 표 15의 실시예46 나프톨 화합물의 제조예이며, 실시예17과 같은 방법으로 나프톨 화합물을 합성했

다. 3-브로모벤조일클로라이드를 출발 원료로 하여, 하기 식(49)



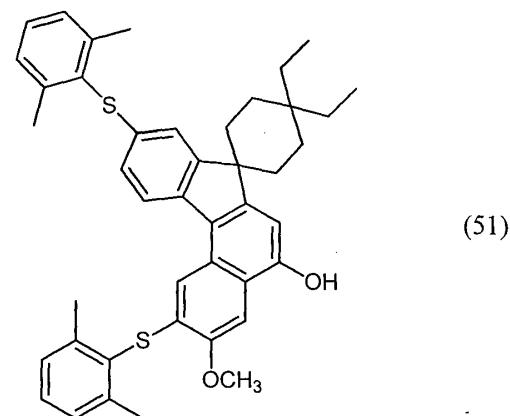
[0401]

[0402] 으로 표시되는 나프톨 화합물을 수율 40%로 얻었다. 그 후, 실시예17과 같은 방법으로 1,2-디메틸티오벤젠과 커플링시켜, 수율 80%로 하기 식(50)



[0403]

[0404] 으로 표시되는 벤조페논 유도체를 얻었다. 상기 식(50)을 사용하여, 실시예17과 같은 방법으로 하기 식(51)



[0405]

[0406] 으로 표시되는 나프톨 화합물을 얻었다. 얻어진 생성물에 대해서, 실시예17과 같은 구조 확인의 수단을 사용하여 구조 해석한 결과, 표에 나타내는 실시예에서 사용한 나프톨 화합물인 것을 확인했다. 표 19에는, 이들의 화합물의 원소 분석치, 각 화합물의 구조식으로부터 구한 계산치 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 특징적인 스펙트럼을 나타냈다.

[0407]

[표 19]

실시예 No.	사용한 크로멘 화합물 No.*	실험치				계산치				1H-NMR(ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
70	9	80.40	7.37		6.15	80.42	7.33		6.13	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 28H
71	11	80.45	7.33		6.14	80.42	7.33		6.13	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 20H
72	13	78.36	7.49	2.54	5.81	78.45	7.55	2.48	5.72	δ 5.5-9.0 9H δ 0.5-4.5 32H
73	14	72.55	5.95		5.65	72.57	5.91		5.70	δ 5.5-9.0 11H δ 0.5-4.5 22H
74	15	81.47	6.47		6.08	81.47	6.46		6.04	δ 5.5-9.0 13H δ 0.5-4.5 21H
75	16	80.62	6.73		6.31	80.59	6.76		6.33	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 24H
76	17	76.21	7.28		5.49	76.25	7.26		5.50	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 32H
77	18	78.04	7.15		5.93	78.03	7.11		5.95	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 28H
78	20	81.78	7.04		5.60	81.75	7.05		5.50	δ 5.5-9.0 13H δ 0.5-4.5 27H
79	21	79.83	6.51		10.93	79.82	6.53		10.93	δ 5.5-9.0 15H δ 0.5-4.5 23H
80	22	77.76	6.92	2.75	6.29	77.70	6.93	2.78	6.27	δ 5.5-9.0 10H δ 0.5-4.5 25H
81	23	78.22	7.29		5.80	78.24	7.31		5.75	δ 5.5-9.0 9H δ 0.5-4.5 31H
82	24	79.10	7.70	2.37	5.41	79.15	7.66	2.37	5.42	δ 5.5-9.0 34H δ 0.5-4.5 22H
83	25	78.23	6.83		9.97	78.22	6.85		9.94	δ 5.5-9.0 13H δ 0.5-4.5 31H
84	30	74.91	6.29	6.05	6.06	74.95	6.24	6.1	6.06	δ 5.5-9.0 11H δ 0.5-4.5 22H
85	31	78.38	7.04		9.73	78.32	7.01		9.75	δ 5.5-9.0 9H δ 0.5-4.5 37H

*나프탈 화합물을 사용하여 얻어진 크로멘 화합물 No.

[0408]

[발명의 효과]

[0410]

본 발명의 크로멘 화합물은, 종래의 함황 치환기를 갖는 화합물에 비해, 고온하에 있어서의 안정성이 높고, 더하여 뛰어난 내구성과 빠른 퇴색 속도를 나타낸다. 본 발명의 크로멘 화합물은 고분자 고체 매트릭스에 분산시켜, 예를 들면, 90°C의 온도하에서 3일간 보존해도, 노랗게 착색하는 경우는 없고, 광조사 시의 발색 색조에도 변화는 보이지 않는다. 또한, 110°C의 온도하에서 12시간 보존해도 거의 변화는 보이지 않는다.

[0411]

따라서, 예를 들면, 본 발명의 크로멘 화합물을 사용하여 포토크로믹 렌즈를 제작했을 경우에는, 표면 처리 시에 가해지는 열의 템퍼атур가 대폭 감소되며, 또한 장기간의 사용에 견디는 내구성을 나타내고, 옥외로 나왔을 때에, 조속히 진하게 착색하고, 한편 옥외로부터 실내로 돌아왔을 때에도 조속히 퇴색하여 원래의 색조로 돌아가는 매우 성능이 높은 포토크로믹 렌즈를 제조할 수 있다.