

明 細 書

クロム化合物

5 技術分野

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

10 背景技術

フोट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フोटクロミック化合物と呼ばれ、フोट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フोट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、初期着色度という。) 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。) が速いこと、(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。) が速いこと、(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フोट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ム化合物が知られている (国際公開第WO99/15518号パブリット及び国際公開第WO01/60811号パブリット参照)。

5 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
10 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。

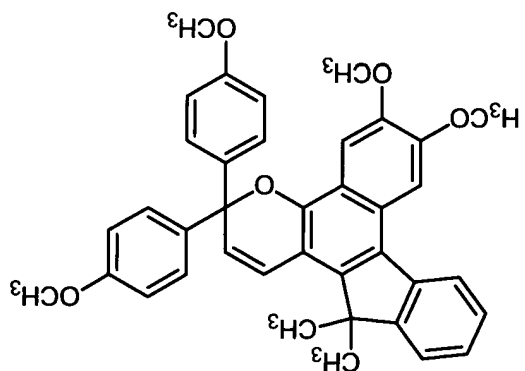
しかしながら、このような方法で色調調節を行なった場合には、混合された化合物のフォトクロミック物性の違いにより、種々の問題が生じる。例えば、黄色化合物の繰り返し耐久性が青色化合物のそれと比較して低い場合、長期にわたっ
10 て使用していくと、徐々に発色色調が青色の強い色調へと変化してしまうという問題が発生していた。

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。

15 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
20 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）。

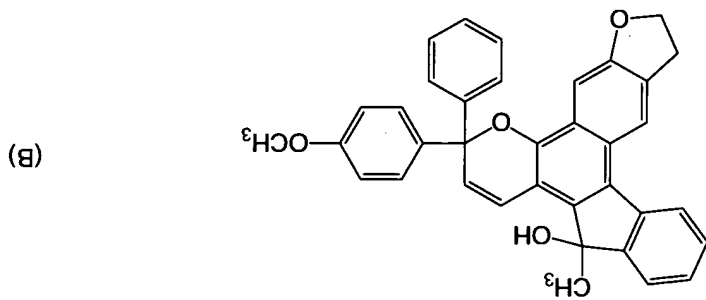
これまでに、発色時に2つの吸収極大を有するフォトクロミック化合物（ダブルピーク化合物）としては、下記式（A）～（C）に示すようなインデノ（2，
25 1-f）ナフト（1，2-b）ピラン構造を基本骨格として有する化合物が知られている。

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）



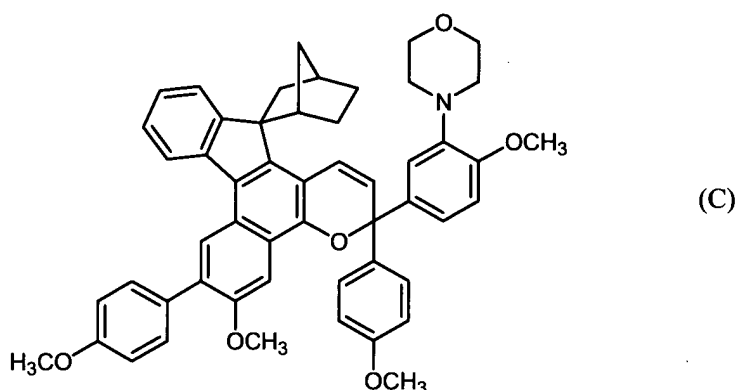
5 示されるクロメン化合物 (国際公開第WO 01/19813号パブリック参照) は、タリピーク性は高いものの、発色感度が低く、退色速度が遅い上、繰返し耐久性が低いという問題があった。

また、下記式 (B)



10 示されるクロメン化合物 (国際公開第WO 03/044022号パブリック参照) は、430~530 nmの吸収が550~650 nmの吸収に比べて小さく、タリピーク性が低いという問題があった。

また、下記式 (C)



で示されるクロメン化合物（国際公開第WO 0 5 / 0 2 8 4 6 5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
5 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。

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、発色濃度が高く、発色感度が高く、退色速度が速く、フォトクロミック性の耐久性に優れ、
10 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。

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。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになる。

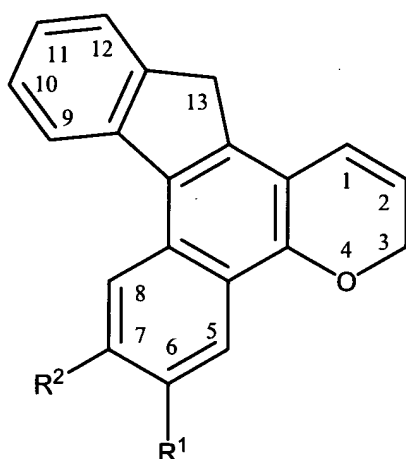
15 これまでに、インデノ（2，1-f）ナフト（1，2-b）ピラン構造の6位及び7位に電子供与性の高い置換基が結合した化合物が、高いダブルピーク性を発現することが知られている。ここでいう電子供与性の高い置換基とは、具体的には、酸素原子もしくは窒素原子で6位及び7位に結合する置換基である。しかしながら、上記の化合物は、ダブルピーク性は高いものの、基本的に退色速度が
20 遅く、光未照射における室温での熱による発色（以下、この発色をサーモクロミズムによる初期着色という。）が大きく、さらに耐久性も低いという欠点を有している。特に、6位及び7位の置換基の電子供与性をさらに高くした場合に、上記

の欠点についてその程度が大きくなる。

- そこで、本発明者等が上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、6位にアリール基又はヘテロアリール基を導入し、7位にHammett数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性の置換基を導入した化合物が、高いダブルピーク性を維持しつつ、退色速度、サーモクロミズムによる初期着色、耐久性にも優れた特性を有することを見出した。また、特に7位の置換基の電子供与性を高くした場合にも、退色速度、サーモクロミズムによる初期着色、耐久性の低下が極めて小さいという点でも特徴的である。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、
- 10 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見出すことができ、本発明を完成するに至った。なお、Hammett数 σ_p は、p-置換安息香酸の解離定数 K_a 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
- 15 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。

このような予測できない効果が得られた理由は定かではないが、6位のアリール基またはヘテロアリール基と、インデノ（2，1-f）ナフト（1，2-b）ピラン骨格との間の共鳴効果によるものと推察される。

- 20 第一に、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。



(1)

ここで、 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。

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。

5 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。

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。

10 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であるナフトール化合物でもある。

発明を実施するための形態

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)

15 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 位にアリール基又はヘテロアリール基を有し、さらに7 位にHammett 数 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基を有するものであり、それにより、優れたフォトクロミック特性を維持しつつ、単一化合物で濃く中間色に発色することが可能となったものである。先ず、式 (1) の R^1 および R^2 について説明する。

< R^1 >

R^1 は、インデノ (2, 1-f) ナフト (1, 2-b) ピラン構造の 6 位に結合する置換基であり、アリール基又はヘテロアリール基である。

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
5 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、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。なお、ヘテロアリール基とは、6 位の炭素原子と炭素-炭素結合を形成する基である。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、
10 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該
15 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。

20 < R^1 が有する置換基>

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。

25 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、アミノ基 ($-NH_2$) に限定されるものではなく、1つまたは2つの水素原子が置換されていても良い。アミノ基が有する置換基としては、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ができる。

環員窒素原子を含み該窒素原子で、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ができる。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ができる。置換基を有する好適な複素環基としては、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ができる。

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ができる。

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ができる。

- 5 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ができる。

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るができる。

- 10 アリール基としては、例えば炭素数6～10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-ナフチル基および2-ナフチル基等を挙げるができる。

- 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
15 基および2-ナフトキシ基等を挙げるができる。

<好ましい R^1 >

- 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-1.00以上0未満の置換基で置換されることが好ましく、
20 -1.00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該窒素原子でそれが結合するアリール基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
25 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それが結合するアリール基に結合する複素環基およびアリールオキシ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それが結合するアリール基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。

$\langle R^2 \rangle$

本発明において、 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該窒素原子でそれが結合するベンゼン環の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、本発明においては、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該窒素原子でそれが結合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。なお、アルキル基に置換した前記複素環基は、 $\langle R^1 \rangle$ が有する置換基で説明した、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、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*-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、本発明においては、炭素数 $3 \sim 20$ 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、 $1 \sim 39$ 個の水素原子、特に好ましくは $1 \sim 20$ 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基、アルコキシ基、

5 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 ($\sigma_p = -0.16$) 等を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、

10 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。

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、本発明においては、炭素数 $1 \sim 15$ のアルコキシ基が好ましい。さらに、該アルコキシ基は、 $1 \sim 31$ 個の水素原子、特に好ましくは $1 \sim 10$ 個の水素原子が、

15 R^1 が有する置換基で説明した前記のヒドロキシ基、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*-

20 -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

25 ができる。

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、アミノ基 ($-NH_2$) ($\sigma_p = -0.66$)、置換されたアミノ基のいずれであってもよい。アミノ基が有する置換基としては、例えば炭素数 $1 \sim 6$ 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アミノ基の好適な例としては、メチルアミノ基 ($\sigma_p = -0.77$)、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。

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、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。

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、本発明においては、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-ナフトキシ基等を挙げることができる。

5 アラルキル基は、通常、 σ_p が-0.1以下の基である。特に、本発明においては、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。

アラルコキシ基は、通常、 σ_p が-0.1以下の基である。特に、本発明においては、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
10 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
15 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、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。

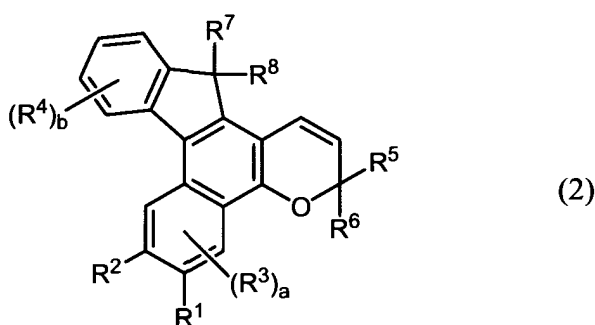
<好ましい R^2 >

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、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、およ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挙げられる。 R^2 の好適な例としては、ヒドロキシ
20 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
25

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ホルホリノ基を挙げることができる。

<好適なクロメン化合物>

- 5 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、発色濃度が高く、退色速度が速く、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 $R^1 \sim R^8$ について説明する。

< R^1 >

上記式(2)中、 R^1 は、アリール基及びヘテロアリール基である。これらの基としては、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。

< R^2 >

- 15 上記式(2)中、 R^2 は、 σ_p が -0.1 以下の電子供与性基である。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。

< R^3 及び R^4 >

- 20 R^3 及び R^4 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該窒素原子でそれが結合してい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該窒素原子でそれが結合しているベンゼン環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、上記 R^1 、 R^1 が有する置換基、および R^2 として記載した基と同様の基が挙げられる。

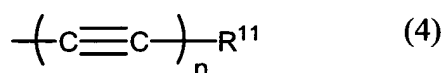
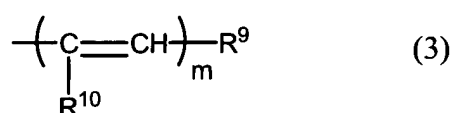
10 とりわけ、 R^3 としては、速い退色速度を与えるという観点から、立体的に小さな置換基を有することが好ましい。そのため、特に好適な R^3 は、水素原子（ a が0である場合）である。

一方、 R^4 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）、又は電子吸引基であることが好ましい。また、基 R^4 が電子吸引性基である場合、基 R^4 は、退色速度をより速めるためには11位の炭素原子に結合することが好ましい。好適な電子吸引性基は、シアノ基又は炭素数1～6のハロアルキル基であり、具体例としては、シアノ基およびトリフルオロメチル基が挙げられる。

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

< R^5 及び R^6 >

25 R^5 及び R^6 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。



前記式(3)中、 R^9 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の具体例としては、 R^1 について既に記載した具体例と同じものが挙げられる。

- 5 また、 R^{10} 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。

- 10 前記式(3)で示される基の好適な基の具体例としては、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、
 15 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。

- 20 前記式(4)において、 R^{11} は、アリール基又はヘテロアリール基である。これらの具体例は、 R^9 について記載した具体例と同じである。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基としては、フェニル－エチニル基、(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

エニル) -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、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^5 及び R^6 のアリール基、ヘテロアリール基の具体例としては、 R^1 の具体例として既に記載した基と同じ基が挙げられる。また、アルキル基の具体例としても、 R^1 において、置換基として記載した基と同じ基が挙げられる。

10 また、 R^5 及び R^6 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。

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^5 及び R^6 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^5 及び R^6 の少なくとも一方、好ましくは両方が、下記 (i) ~ (i v) に示されるいずれかの基であることが特に好ましい。

(i) 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、

(i i) 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、

(i i i) 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；

25 上記 (i) ~ (i i i) 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、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、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)フェニル基を挙げることができる。

また、前記(i)～(iii)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。

<R⁷ 及びR⁸>

R⁷ 及びR⁸ 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該窒素原子でそれが結合している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、上記R¹、R¹が有する置換基およびR²として記載した基と同様の基が挙げられる。

また、 R^7 及び R^8 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、

5 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、ビス

10 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。

環員原子数が 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

15 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 R^7 及び R^8 >

20 本発明において、 R^7 及び R^8 の好適な置換基としては、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、 R^7 及び R^8 が結合する 1 3 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

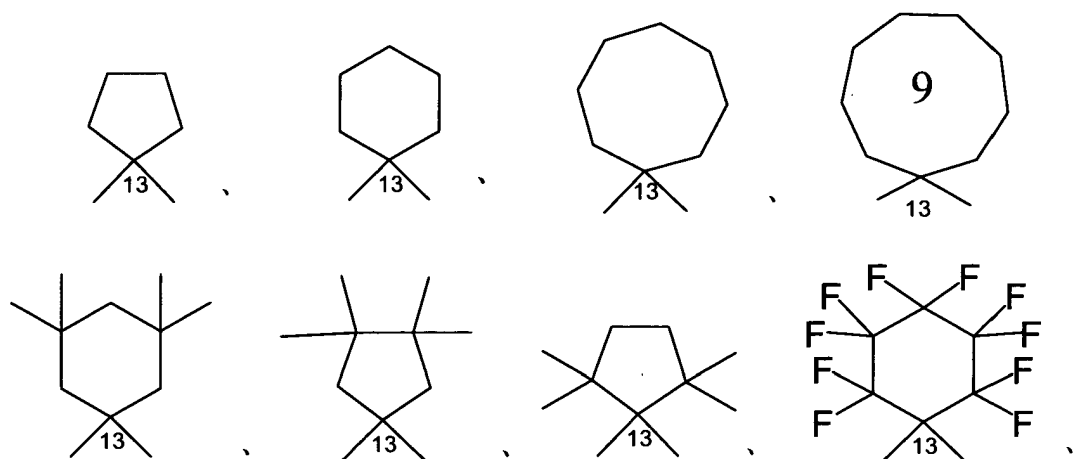
25 ミズムによる初期着色をより小さくするためには、 R^7 及び R^8 は、1 3 位の炭素原子と共に環を形成するものが好ましい。中でも、退色速度が特に速くなるという観点から、特に、前記脂肪族環又は前記脂肪族環に芳香族環もしくは芳香族複素環が縮環した縮合多環を形成するものが好ましい。その中でも、特に退色速

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、前記脂肪族環を形成するものが好ましい。

R^7 及び R^8 が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原子数が 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、 R^1 、 R^1 が有する置換基および R^2 として記載した基と同様の基が挙げられる。

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、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を発揮する。

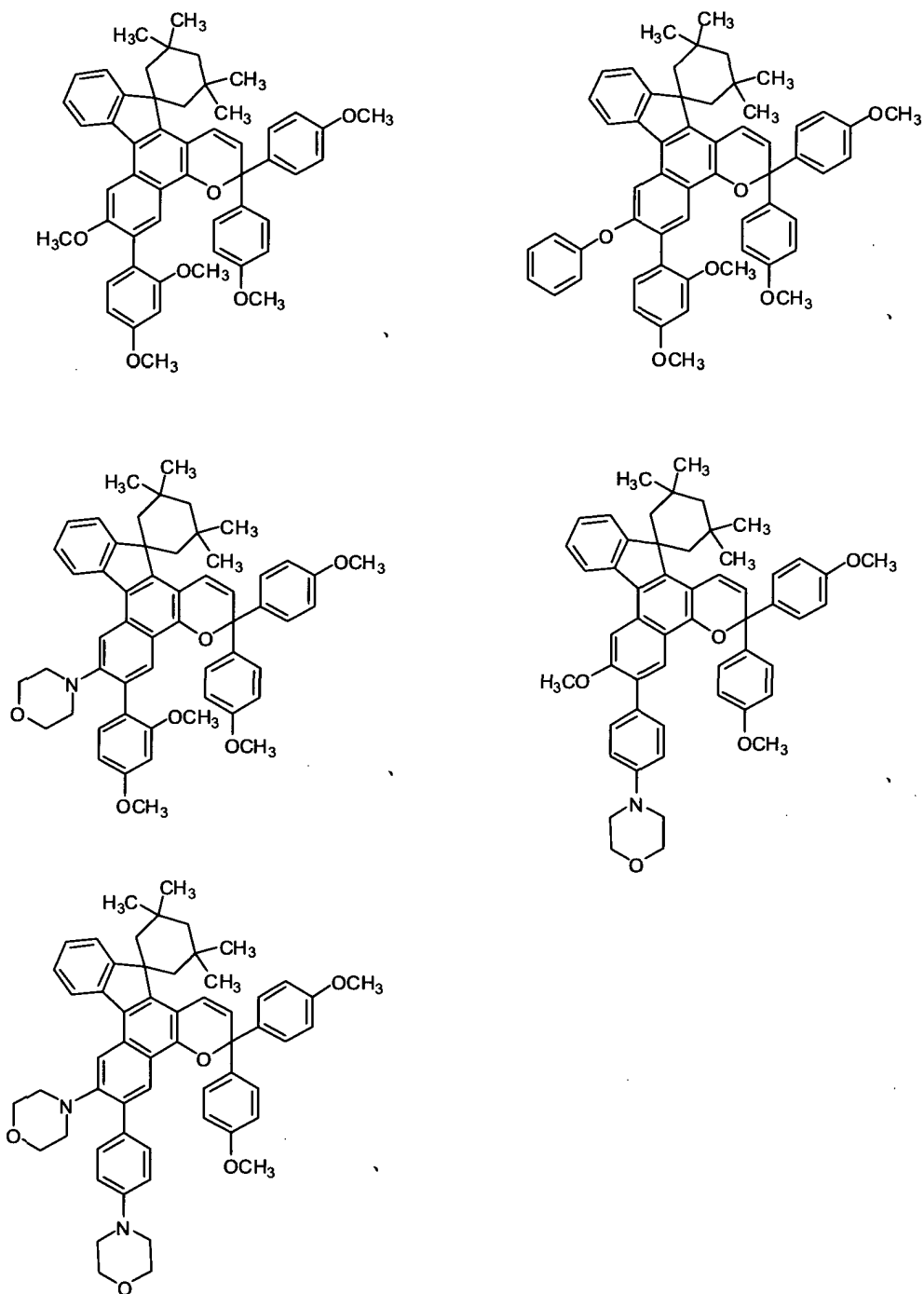
本発明において、 R^7 及び R^8 が互に結合してそれらが結合する 1,3 位の炭素原子と共に形成する環として最も好適な代表例として、例えば下記式で示される環を挙げることができる。下記式中、1,3 が付された位置の炭素原子が前記ピラン構造の 1,3 位の炭素原子である。



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。

5 (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)

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

5 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、 δ : 5. 0 ~ 9. 0 p p m 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、 δ : 1. 0 ~ 4. 0 p p m 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。

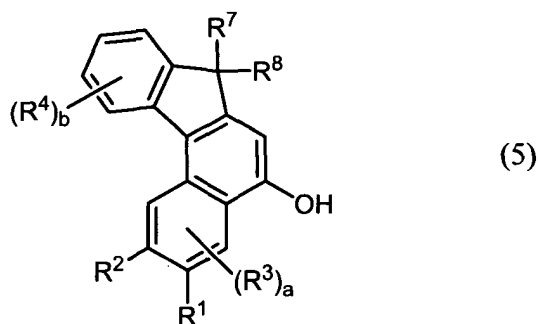
(ロ) 元素分析によって相当する生成物の組成を決定することができる。

(ハ) ^{13}C -核磁気共鳴スペクトル(^{13}C -NMR)を測定することにより、 δ : 110 ~ 160 p p m 付近に芳香族炭化水素基の炭素に基づくピーク、 δ : 80 ~ 140 p p m 付近にアルケン及びアルキンの炭素に基づくピーク、 δ : 20 ~ 80 p p m 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)：

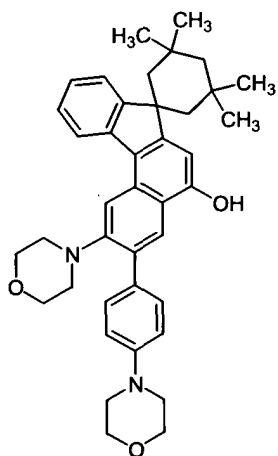
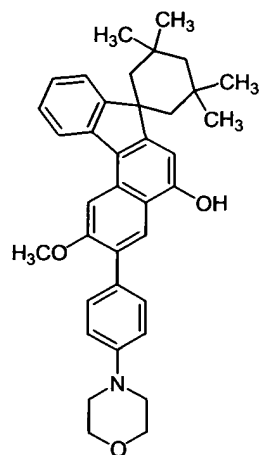
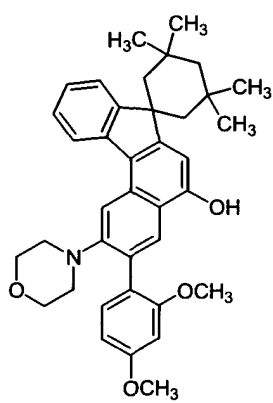
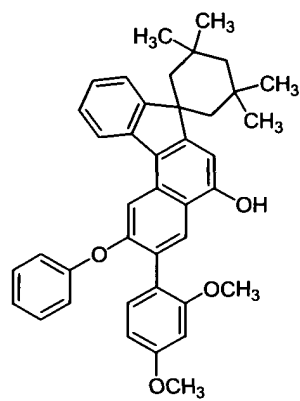
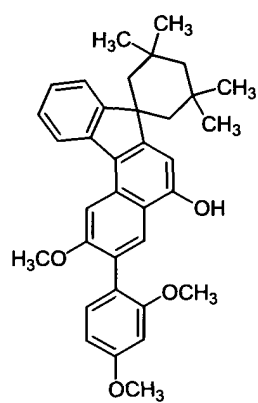
20



で示されるプロパルギルアルコール化合物とを、酸触媒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
5 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 ~ 1
0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
10 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、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
15 より同様に提供される。

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ことができる。



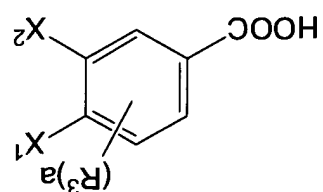
一般的なナフトール化合物は、国際公開第WO 01/60881号パブリック、国際公開第WO 05/028465号パブリック等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。

前記式(5)で示されるナフトール化合物は、例えば、以下のようにして合成することができる。

5 することができる。

先ず、下記式(7)：

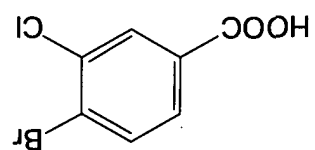
(7)



10 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(R³及びaは、式(2)と同義である。X¹は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または式(2)中のR¹と同義の基である。X²は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子または式(2)中のR²と同義の基である。)

例えば、下記式(8)

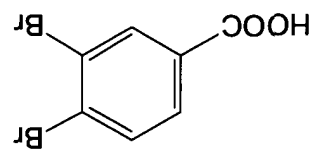
(8)



15 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、

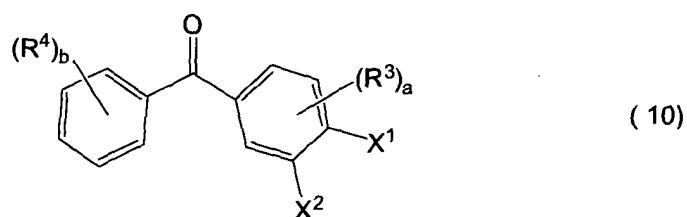
下記式(9)

(9)

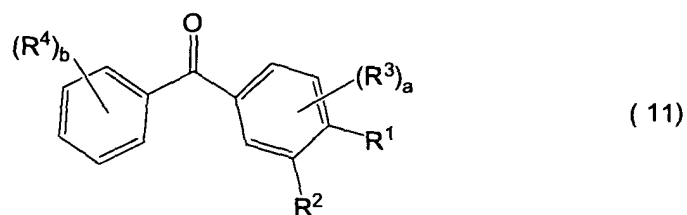


で示されるカルボン酸は、Journal of the Chemical Society, 20-27; 1927等の論文に記載の反応方法に基づいて合成することができる。

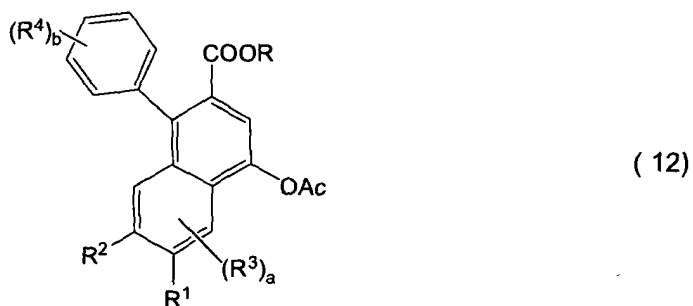
化合物(7)を塩化チオニルや塩化オキサリルを用いて酸クロリドとし、Grignard試薬と反応させることで、下記式(10)



で示される化合物を製造し(なお、 R^4 及び b は式(2)と同義である)、続いて
 10 X^1 及び X^2 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 R^1 及び R^2 へと変換することで、式(11)

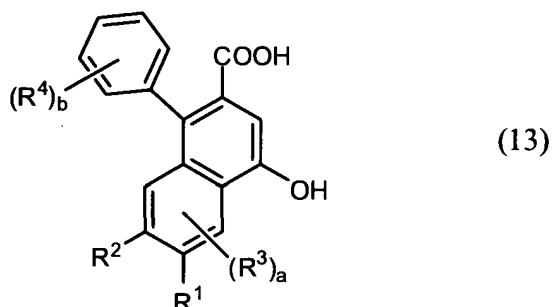


で示される化合物を得る。前記化合物(11)をStobbe反応、環化反応を行
 15 うことで、下記式(12)

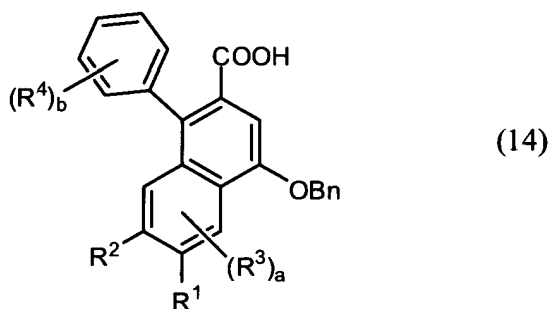


の化合物を得る。なお、式(12)の化合物において、 R はStobbe反応で

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、アルカリまたは、酸を用いて加水分解することで、下記式 (13)

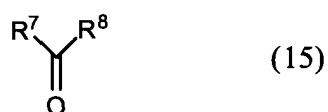


- 5 のカルボン酸を得る。該カルボン酸を炭酸カリウム等の塩基と塩化ベンジルを用いることでベンジル化を行い、次いで、アルカリまたは、酸を用いることで加水分解を行い、下記式 (14)

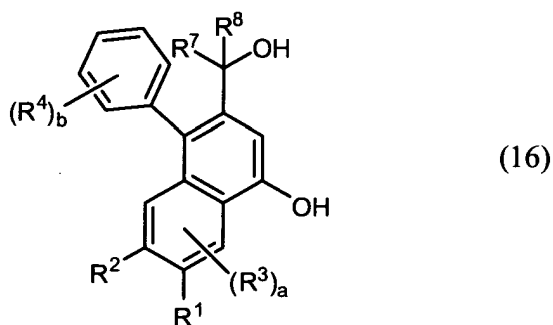


- で示されるベンジル保護されたカルボン酸を得る。該ベンジル保護されたカルボン酸を、Curtius 転位、Hofmann 転位、Lossen 転位等の方法によりアミンに変換し、これからそれ自体公知の方法によりジアゾニウム塩を調製する。このジアゾニウム塩を、Sandmeyer 反応等によりプロマイドに変換し、得られたプロマイドをマグネシウムやリチウム等と反応させて有機金属化合物を調製する。この有機金属化合物を、下記式 (15) :

15



で示されるケトン (R^7 及び R^8 は、式 (2) と同義である) と、 $-80 \sim 70^\circ\text{C}$ 、
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) :



5

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、 $10 \sim 120^\circ\text{C}$ で 10 分～2 時間、Friedel-Crafts 反応を行うことにより、
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
10 率は、好ましくは、 $1 : 10 \sim 10 : 1$ (モル比) の範囲から選択される。反応
温度は、 $-80 \sim 70^\circ\text{C}$ 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 F r
i e d e l - C r a f t s 反応は、例えば酢酸、塩酸、硫酸、ベンゼンスルホン
15 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 重量部当たり 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。

20 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。

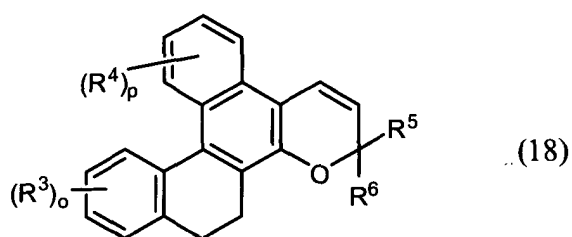
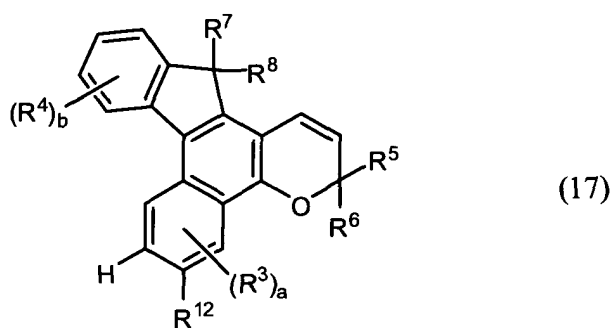
(他のフォトクロミック化合物との組み合わせ)

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380~430 nm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が85%以上であり、紫外線吸収曲線の吸収端が380~420 nm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380~410 nm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。

これらの好適な他のクロメン化合物は具体的には、下記(17)及び(18)のクロメン化合物を挙げることができる。



前記式(17)において、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、aおよびbは式(2)で示したものと同義であり、R¹²は、水素原子、ヒドロキシル基、アルキル基、
 5 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、アリールオキシ基又はアリール基である。具体例としては、例えば国際公開第W
 10 O2001/60811号パンフレットに記載の化合物が挙げられる。

前記式(18)において、R³、R⁴、R⁵及びR⁶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

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 μm 程度の薄膜の場合）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.

- 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 ミリ以上の場合）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、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリ
アゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物、ペンゾ
15 エート系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系化合物、ベンゾフェノン系化合物が好ましい。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
20 ことができる。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。

（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）、（17）または（18）で
25 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

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。

5 また、本発明のクロムン化合物および前記式(1)、(17)または(18)で示されるクロムン化合物を含むフオ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、フオ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オトクロミック組成物とすることもできる。即ち、本発明のフオトクロミック組成物および各種の重合性単量体を含むフオトクロミック硬化性組成物を重合硬化することで、該フオ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オ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)、(17)または(18)で示されるクロムン化合物を含むフオ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ラスケールロツクウエル硬度が40以下である重合性単量体、

20 (A2) 単独重合したときに得られる重合体のラスケールロツクウエル硬度が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ラスケールロツクウエル硬度が60以上である2官能ラジカル重合性単量体

を混合し、ラスケールロツクウエル硬度が60以上となる硬化体を形成するフオ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、(A 2) 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、(A 3) 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WO 2001/05854号パンフレットに記載の重合性単量体が挙げられる。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。
- 10 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溶融状態にて混練し、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
- 15 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、
- 20 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
- 25 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150～2

00℃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、フोटクロミツ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、フोटクロミツクレンズにする方法も挙げられる。

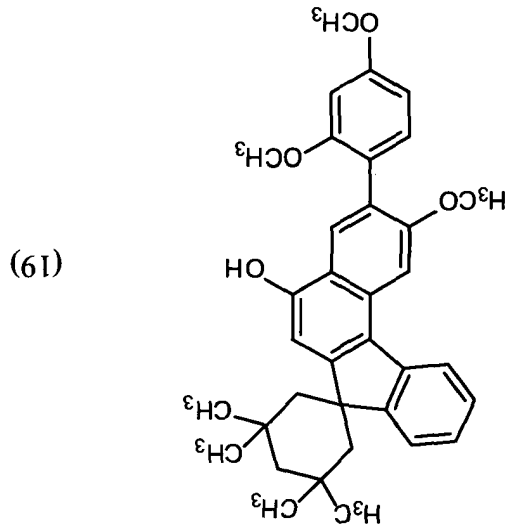
- 5 更に本発明のクロムゲン化合物を含有する重合硬化性組成物からなるコーティング剤をレンズ基材の表面に塗布し、塗膜を硬化させてもよい。このとき、レンズ基材には予めアルカリ性溶液による表面処理あるいはプラズマ処理等の表面処理を施してもよく、更に（これら表面処理と併せて又はこれら表面処理を行わずに）基材とコート膜との密着性を向上させるためにプライマーを施用することもできる。

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。

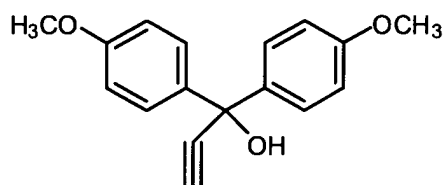
実施例 1

15 下記式 (19)



で示されるナフトール化合物 1.20g (2.3mmol) と、下記式 (20)

37



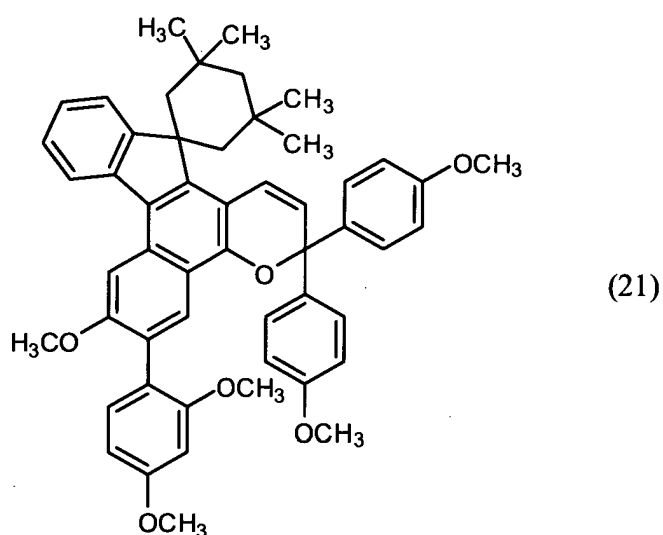
(20)

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 76% であった。

この生成物の元素分析値は、C 80.70%、H 6.79%、O 12.51% (酸素の分析値は、100% から他の元素の分析値を引き算することで算出した) であり、 $C_{5.2}H_{5.2}O_6$ の計算値である C 80.80%、H 6.78%、O 12.42% 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 18 H のピーク、 δ 2.3~4.5 ppm 付近に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 19 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 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。

上記の結果から単離生成物は、下記式 (21) で示される化合物であることを確認した。



实施例 2 ~ 15

実施例 1 と同様にして表 1（実施例 2～15）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 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、

5 表2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 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
2				70
3				69
4				70
5				73

表 1 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
6				71
7				75
8				75
9				72

表 1 (つづき)

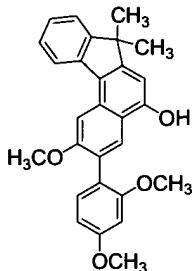
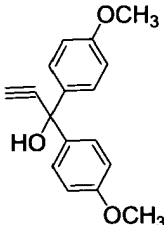
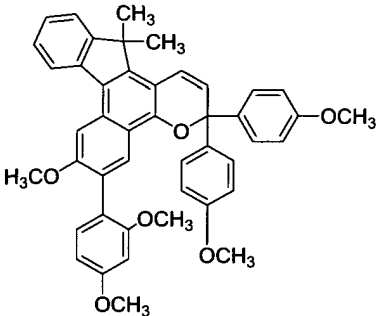
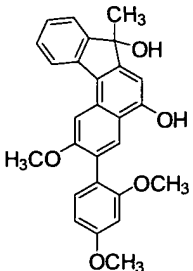
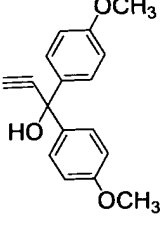
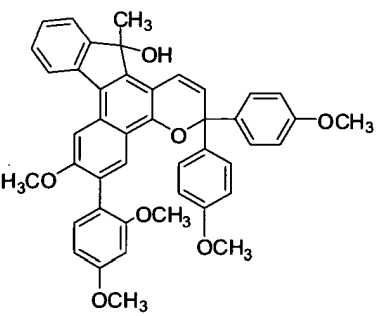
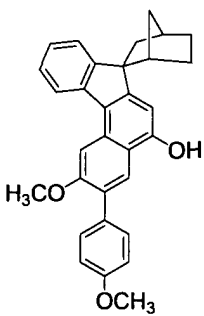
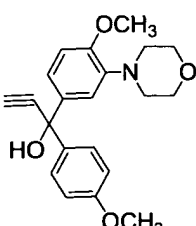
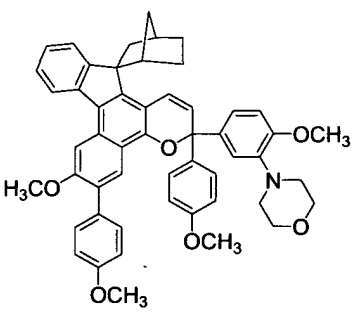
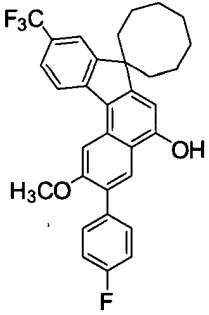
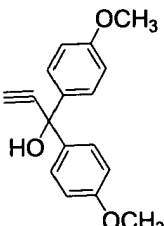
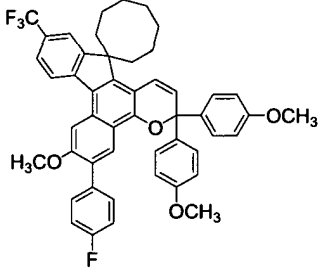
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
10				71
11				74
12				71
13				72

表1 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
14				70
15				73

表 2

実施 例 No.	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	O	C	H	N	O	
2	82.03	6.66	0.00	11.31	81.99	6.52	0.00	11.50	δ 5.0~9.0 24H δ 0.5~4.5 30H
3	79.89	6.89	1.67	11.55	79.78	6.94	1.69	11.59	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 38H
4	81.08	6.99	1.73	10.20	80.99	7.05	1.78	10.18	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 36H
5	82.44	6.99	0.00	10.58	82.51	6.92	0.00	10.57	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 33H
6	84.22	6.87	0.00	8.91	84.24	6.79	0.00	8.98	δ 5.0~9.0 21H δ 0.5~4.5 27H
7	85.02	6.71	0.00	8.27	85.01	6.61	0.00	8.39	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.5 27H
8	85.29	6.68	0.00	8.03	85.25	6.64	0.00	8.11	δ 5.0~9.0 25H δ 0.5~4.5 27H
9	81.19	6.99	1.71	10.11	81.27	6.95	1.76	10.02	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 35H
10	79.80	5.91	0.00	14.29	79.86	5.96	0.00	14.18	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 21H
11	77.98	5.54	0.00	16.48	77.86	5.64	0.00	16.50	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 19H
12	79.80	6.24	1.73	12.23	79.67	6.30	1.79	12.25	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 30H
13	76.27	5.52	0.00	—	76.35	5.49	0.00	8.30	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 23H
14	76.32	5.97	3.52	14.19	76.32	5.89	3.56	14.23	δ 5.0~9.0 17H δ 0.5~4.5 29H
15	82.04	6.66	0.00	11.30	82.02	6.60	0.00	11.38	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 27H

実施例 16 ~ 30

(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

5 価)

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
10 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、
10 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
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
15 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
ハラ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
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
25 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3にま
とめた。

[1] 極大吸収波長 (λ_{max}): (株) 大塚電子工業製の分光光度計 (瞬間マ

ルチヤンネルフォトダイテクター-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、発色時の色

調に関係する。

5 [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 $\{\epsilon (120)\}$ と光未照射時の吸光度 $\epsilon (0)$ 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] グリルピーク性 (A_y/A_b): 黄色 (430nm~530nmに最大吸

収波長を有する) の発色濃度 ($A_y: \lambda_{max}$ の値) と青色 (550nm~650

10 nm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、

グリルピーク性の指標とした。

[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 $\{\epsilon (120) - \epsilon$

(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

15 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ガラスチツク

レンズを試料として、これを一昼夜暗所に保存したのち、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%)

20 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

25 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。

[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
5 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
10 { $\epsilon(120)$ } 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。

また、クロメン化合物として実施例2~15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3に示す。なお、表3において、
15 化合物No. 1~15は、それぞれ実施例No. 1~15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。

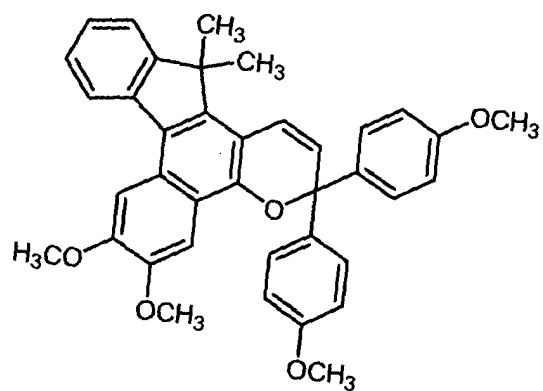
表 3

実施例 No.	化合物 No.	$\lambda_{\max}$ (nm)	A_0	A_v/A_b	$\tau^{1/2}$ (sec)	初期着色 (吸収端)	初期着色 (サージ) モクロミ (%)	残存率 $(A_{50}/A_0) \times 100$	発色感度 $\epsilon (10)/\epsilon (120)$
16	1	457	0.60	1.21	65	405	89	92	0.27
17	2	459	0.65	1.30	66	413	88	91	0.32
18	3	473	0.74	1.45	67	414	87	87	0.32
19	4	477	0.89	1.75	75	418	85	85	0.35
20	5	443	0.68	1.00	50	411	90	91	0.31
21	6	453	0.51	1.03	55	403	90	90	0.26
22	7	455	0.56	1.10	56	412	90	91	0.30
23	8	458	0.53	1.03	57	408	90	90	0.28
24	9	460	0.66	1.30	66	408	89	92	0.29
25	10	453	0.72	1.20	120	405	82	82	0.25
26	11	455	0.50	1.18	70	405	84	80	0.28
27	12	460	0.59	1.39	68	406	86	89	0.28
28	13	457	0.60	1.00	76	403	87	85	0.26
29	14	460	0.54	1.00	67	420	80	81	0.36
30	15	473	0.47	1.00	60	405	88	80	0.27

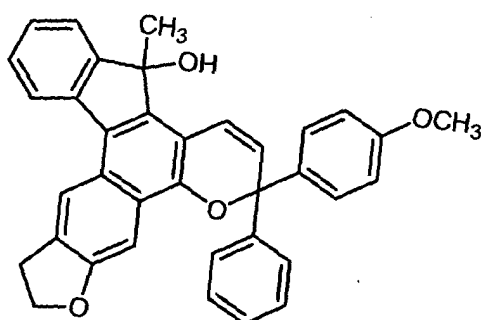
比較例 1～6

5 比較のために、下記式 (A) ～ (F) で示される化合物を用い実施例 1 6 と同様にフオトロミツクアスチクレンズを得、その特性を評価した。そ

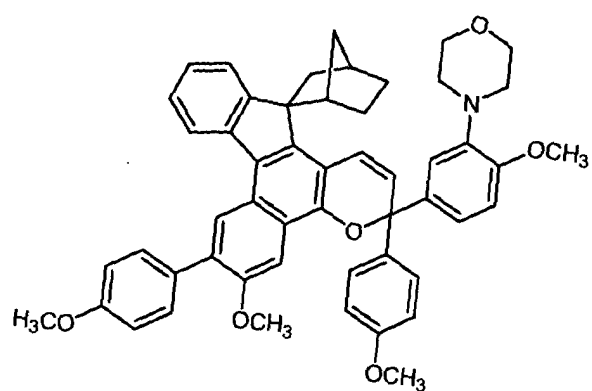
の結果を表4に示す。



(A)

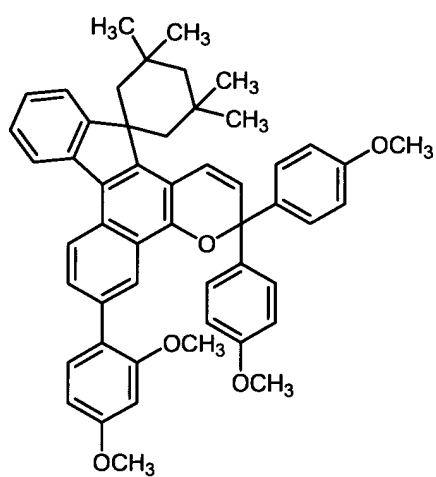


(B)

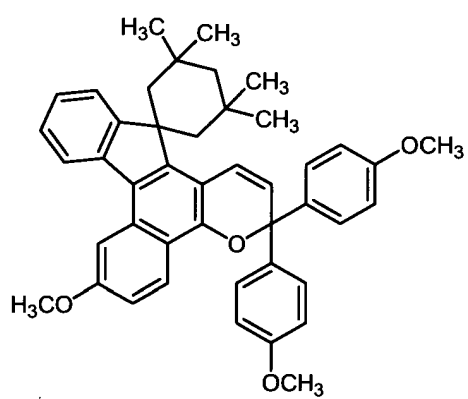


(C)

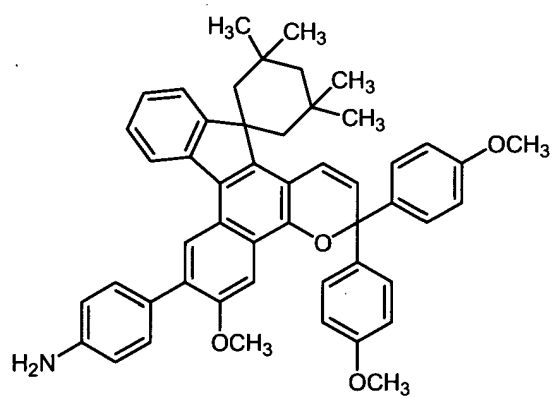
49



(D)



(E)



(F)

表 4

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
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau 1/2$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\epsilon(10)/\epsilon(120)$
1	A	457 574	0.69 0.45	1.56	195 196	397	67 75	76 77	0.20
2	B	455 576	0.30 0.32	0.94	83 83	410	77 78	35 35	0.28
3	C	458 568	0.44 0.37	1.20	68 68	422	84 86	85 84	0.36
4	D	433 582	0.50 0.63	0.80	40 40	415	90 90	87 87	0.33
5	E	456 575	0.39 0.55	0.70	92 93	385	89 89	89 89	0.20
6	F	463 580	0.52 0.40	1.30	78 78	428	83 84	80 80	0.36

本発明のクロメン化合物を用いた実施例 16～30（化合物 1～15）は、発色濃度の濃さ、退色速度の速さ、初期着色の小ささ、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。

本発明のクロメン化合物において、ダブルピーク性（ A_Y/A_B ）が高いものが微妙な色調を調整する際に耐久性に優れる青色化合物を用いることができる点で好ましい。例えば、 A_Y/A_B は、1.00 以上が好ましく、1.10 以上がより好ましく、1.20 以上がさらに好ましく、1.30 以上が特に好ましい。

退色半減期 $\tau 1/2$ は、50 秒以上 130 秒未満が好ましく、50 秒以上 100 秒未満がより好ましく、50 秒以上 80 秒未満が特に好ましい。

サーモクロミズムによる透過率は、80 % 以上が好ましく、83 % 以上がより好ましく、85 % 以上が特に好ましい。

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。

比較例 1（化合物 A）は、ダブルピーク性は高いものの、退色速度が非常に遅

く、繰り返し耐久性が低く、さらに発色感度も低いという問題を有する。これに対し、本発明の実施例 27（化合物 10）は、ダブルピーク性を維持しつつ、退色速度も速く、繰り返し耐久性も高いことが分かる。

比較例 2（化合物 B）は、ダブルピーク性が低く、さらに繰り返し耐久性も低いという問題を有する。これに対し、本発明の実施例 26（化合物 11）は、ダブルピーク性が高く、耐久性も高いことが分かる。

比較例 3（化合物 C）は、ダブルピーク性が高く、繰り返し耐久性にも優れるが、吸収端による初期着色が大きい（吸収端が可視領域にかかっているため黄色に着色している）という問題を有する。これに対し、本発明の実施例 27（化合物 12）は、ダブルピーク性、繰り返し耐久性を維持しつつ、初期着色も小さいことが分かる。

比較例 4（化合物 D）は、6 位にアリール基を有するが、7 位に Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の置換基を有していない。この場合、高いダブルピーク性は得られない。

比較例 5（化合物 E）は、7 位に Hammett 数 σ_p が -0.1 以下の置換基を有するが、6 位にアリール基もしくはヘテロアリール基を有していない。この場合、高いダブルピーク性は得られない。

比較例 6（化合物 F）は、ダブルピーク性が高く、繰り返し耐久性にも優れるが、吸収端による初期着色が大きい（吸収端が可視領域にかかっているため黄色に着色している）という問題を有する。これに対し、後述する本発明の実施例 92（化合物 33）は、ダブルピーク性、繰り返し耐久性を維持しつつ、吸収端による初期着色も小さいことが分かる。

実施例 31～89

実施例 1 と同様にして表 5 に示したクロメン化合物を合成した。得られた生成物のクロメン化合物について、実施例 1 と同様にして構造解析した結果、表 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。表 6 には、各実施例で得られたクロメン化合物の元素分析値と $^1\text{H-NMR}$ スペクトル値を示した。表 6 において、化合物 No. 31～89 はそれぞれ実施例 31～89 で得られたクロメ

ン化合物である。

表 5

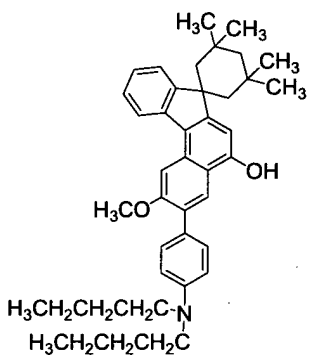
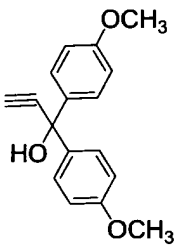
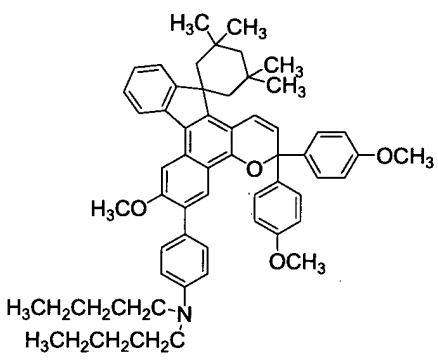
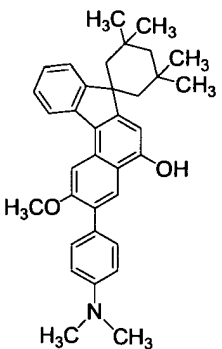
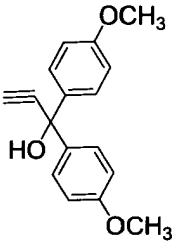
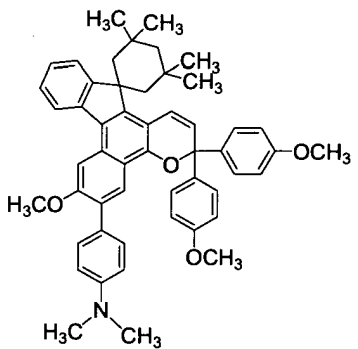
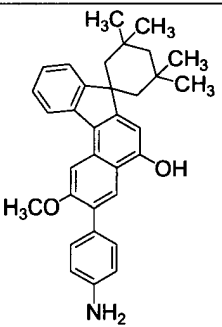
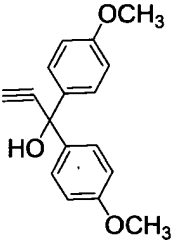
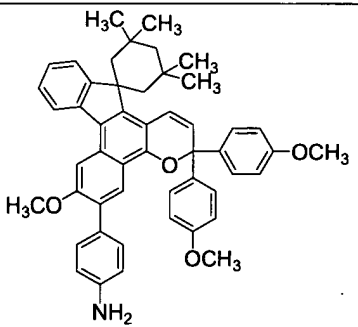
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
31				67
32				67
33				55

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
34				56
35				72
36				67
37				66

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
38				64
39				63
40				67
41				65

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
42				69
43				67
44				60
45				63

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
46				62
47				54
48				65
49				54

表5 (つづき)

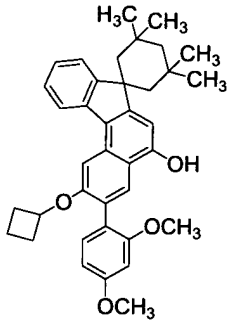
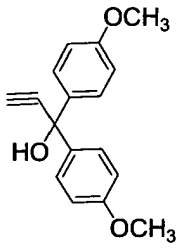
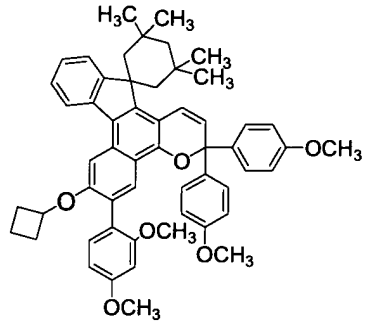
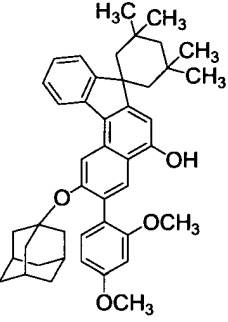
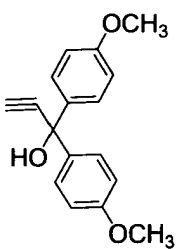
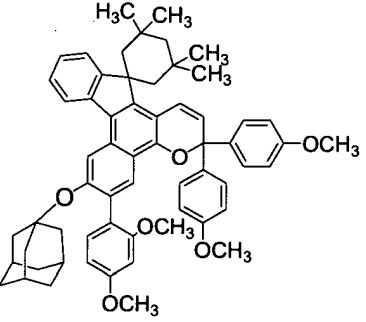
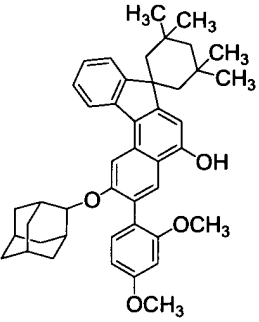
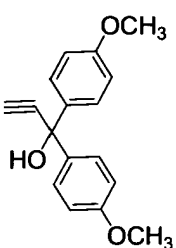
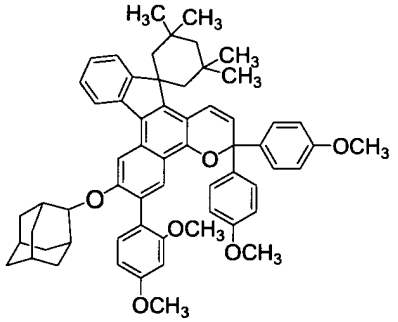
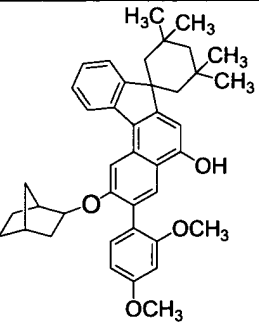
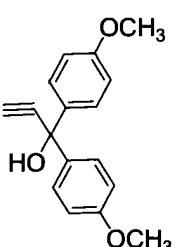
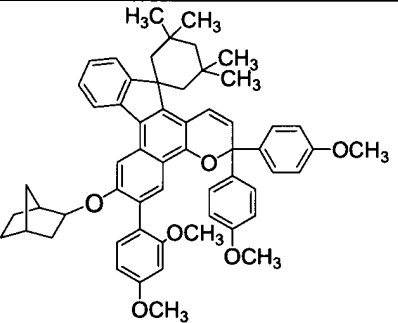
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
50				65
51				66
52				67
53				62

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
54				66
55				66
56				65
57				64

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
58				70
59				69
60				66

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
61				66
62				65
63				67

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
64				70
65				60
66				63

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
67				64
68				52
69				71

表5 (つづき)

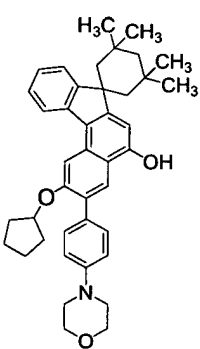
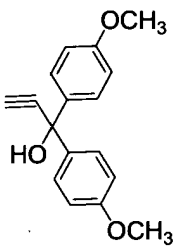
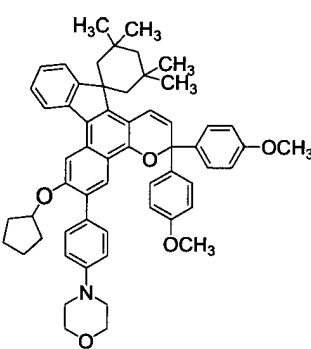
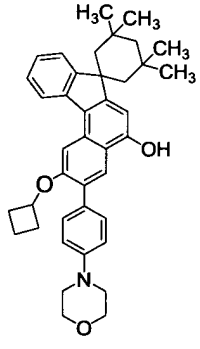
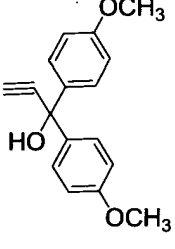
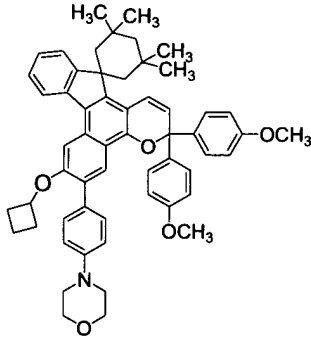
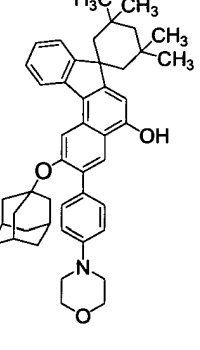
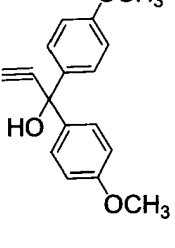
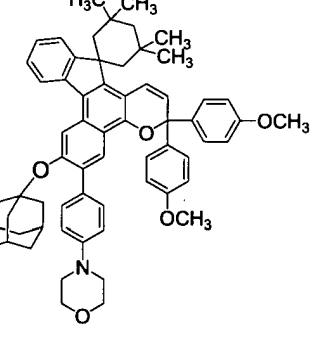
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
70				69
71				68
72				69

表5 (つづき)

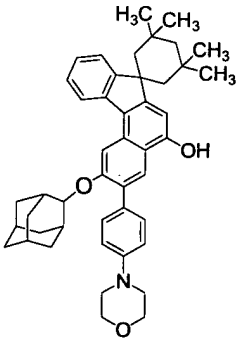
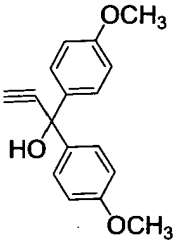
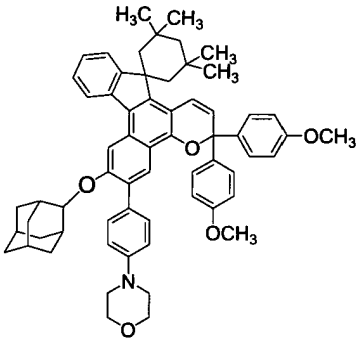
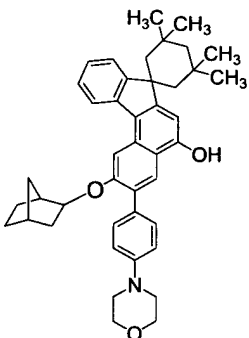
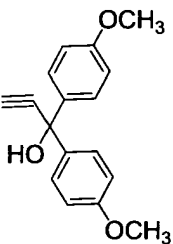
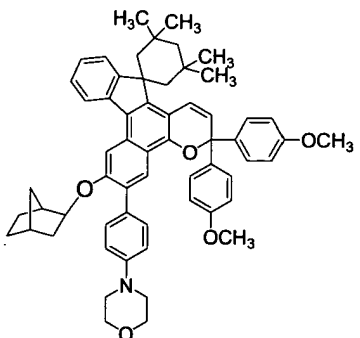
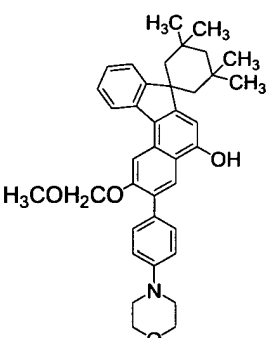
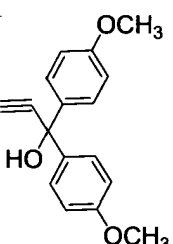
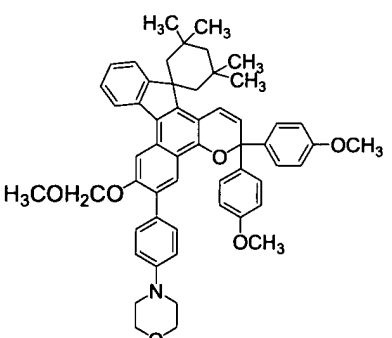
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
73				66
74				67
75				70

表5 (つづき)

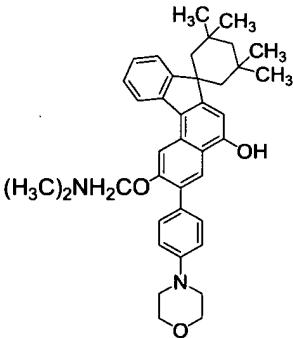
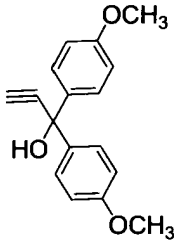
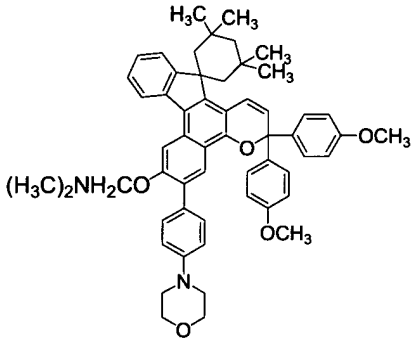
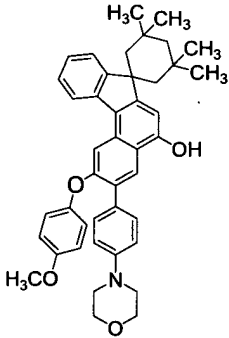
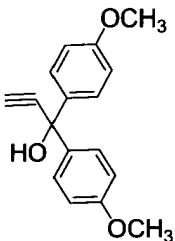
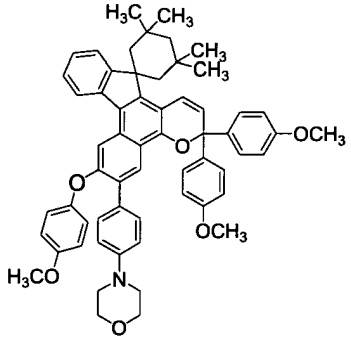
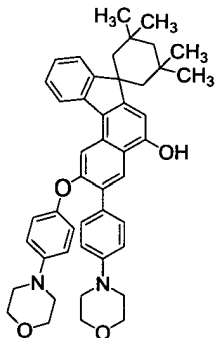
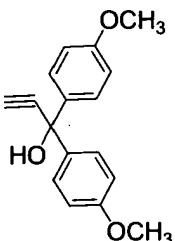
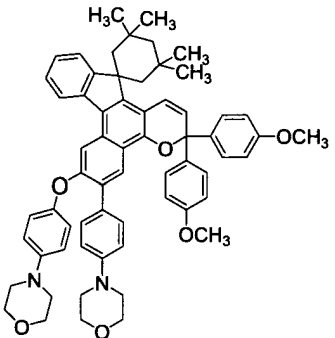
実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
76				67
77				66
78				67

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
79				71
80				70
81				67
82				70

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
83				68
84				69
85				70
86				72

表5 (つづき)

実施 例 No.	原料		生成物	収 率 (%)
	ナフトール 誘導体	プロパルギル アルコール 誘導体		
87				73
88				73
89				72

表 6

実施 例 No.	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	O	C	H	N	O	
31	82.99	7.77	1.61	7.63	82.92	7.80	1.67	7.62	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 45H
32	82.68	7.09	1.81	8.42	82.62	7.07	1.85	8.47	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 33H
33	82.41	6.77	1.90	8.92	82.50	6.78	1.92	8.79	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 29H
34	82.33	6.66	0.00	11.01	82.39	6.64	0.00	10.97	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 28H
35	82.55	6.77	0.00	10.68	82.45	6.78	0.00	10.77	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 30H
36	84.32	6.93	0.00	8.75	84.26	6.93	0.00	8.80	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 30H
37	82.11	6.49	0.00	—	82.16	6.48	0.00	8.76	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 27H
38	82.22	6.69	1.99	9.10	82.14	6.75	2.00	9.12	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 28H
39	80.11	6.55	0.00	—	80.19	6.45	0.00	8.90	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 27H
40	81.44	7.29	1.72	9.55	81.42	7.20	1.70	9.68	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 40H
41	81.50	7.33	1.62	9.55	81.49	7.32	1.67	9.52	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 42H
42	81.44	7.31	1.67	9.58	81.42	7.20	1.70	9.68	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 40H
43	82.31	6.72	1.66	9.31	82.39	6.68	1.63	9.30	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.5 34H
44	77.12	6.12	1.78	—	77.15	6.22	1.76	10.08	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 30H
45	71.31	5.46	1.55	—	71.21	5.52	1.57	8.95	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 30H
46	71.57	5.80	1.55	—	71.65	5.79	1.52	8.68	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 34H
47	80.77	6.58	0.00	12.65	80.71	6.64	0.00	12.65	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 31H
48	81.43	7.12	0.00	11.45	81.40	7.19	0.00	11.41	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 41H

表6 (つづき)

実施 例 No.	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	O	C	H	N	O	
49	81.34	7.09	0.00	11.57	81.32	7.07	0.00	11.61	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 39H
50	81.29	6.91	0.00	11.80	81.25	6.94	0.00	11.81	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 37H
51	81.99	7.23	0.00	10.78	82.03	7.22	0.00	10.75	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 45H
52	82.02	7.25	0.00	10.73	82.03	7.22	0.00	10.75	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 45H
53	81.59	7.02	0.00	11.39	81.66	7.09	0.00	11.25	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 41H
54	79.33	6.69	0.00	13.98	79.27	6.78	0.00	13.95	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 35H
55	79.52	7.05	1.70	11.73	79.48	7.04	1.72	11.76	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 38H
56	80.55	6.51	0.00	12.94	80.53	6.52	0.00	12.95	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.5 33H
57	79.59	6.66	1.50	12.25	79.62	6.68	1.52	12.17	δ 5.0~9.0 23H δ 0.5~4.5 38H
58	82.99	7.39	0.00	9.62	82.97	7.33	0.00	9.70	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 41H
59	81.43	7.24	3.44	7.89	81.45	7.21	3.45	7.89	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 38H
60	81.88	7.34	3.23	7.55	81.85	7.34	3.29	7.52	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 42H
61	81.90	7.41	3.23	7.46	81.91	7.46	3.24	7.40	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 44H
62	81.82	7.38	3.33	7.47	81.85	7.34	3.29	7.52	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 42H
63	82.69	6.88	3.21	7.22	82.77	6.83	3.16	7.23	δ 5.0~9.0 24H δ 0.5~4.5 36H
64	80.32	7.00	3.30	9.38	80.25	7.09	3.28	9.38	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 40H
65	77.73	6.45	3.38	—	77.73	6.40	3.42	7.81	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 32H
66	71.90	5.69	3.04	—	71.88	5.70	3.05	6.96	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 32H

表 6 (つづき)

実施 例 No.	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	O	C	H	N	O	
67	72.30	5.99	2.87	—	72.29	5.96	2.96	6.76	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 36H
68	81.22	6.84	1.81	10.13	81.20	6.81	1.79	10.20	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 33H
69	81.89	7.32	1.61	9.18	81.82	7.33	1.62	9.24	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 43H
70	81.71	7.23	1.65	9.41	81.75	7.22	1.64	9.39	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 41H
71	81.67	7.12	1.66	9.55	81.69	7.10	1.67	9.55	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 39H
72	82.44	7.38	1.55	8.63	82.41	7.35	1.53	8.71	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 47H
73	82.44	7.41	1.52	8.63	82.41	7.35	1.53	8.71	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 47H
74	82.00	7.26	1.62	9.12	82.06	7.23	1.60	9.11	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 43H
75	79.76	6.97	1.66	11.61	79.78	6.94	1.69	11.59	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 37H
76	79.99	7.11	3.41	9.49	79.97	7.19	3.33	9.51	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 40H
77	80.99	6.66	1.54	10.81	80.96	6.68	1.57	10.78	δ 5.0~9.0 24H δ 0.5~4.5 35H
78	80.05	6.78	2.89	10.28	80.06	6.82	2.96	10.16	δ 5.0~9.0 24H δ 0.5~4.5 40H
79	83.34	7.45	1.66	7.55	83.36	7.47	1.65	7.53	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 43H
80	83.00	7.04	1.77	8.19	82.94	7.09	1.79	8.18	δ 5.0~9.0 20H δ 0.5~4.5 35H
81	80.77	6.67	0.00	12.56	80.71	6.64	0.00	12.65	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 31H
82	80.65	6.39	0.00	12.96	80.62	6.49	0.00	12.89	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 29H
83	80.44	6.21	0.00	13.35	80.42	6.19	0.00	13.39	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 25H
84	80.74	6.66	0.00	12.60	80.71	6.64	0.00	12.65	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 31H

表 6 (つづき)

実施 例 No.	元素分析値								¹ H—NMR (NMR)
	実験値				計算値				
	C	H	N	O	C	H	N	O	
85	80.67	6.68	0.00	12.65	80.71	6.64	0.00	12.65	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 31H
86	78.00	5.87	0.00	16.13	78.01	5.82	0.00	16.17	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 21H
87	82.54	6.97	0.00	10.49	82.51	6.92	0.00	10.57	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 33H
88	81.11	7.32	0.00	11.57	81.13	7.29	0.00	11.58	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 41H
89	81.24	7.54	0.00	11.22	81.27	7.53	0.00	11.20	δ 5.0~9.0 19H δ 0.5~4.5 45H

実施例 90~148

- クロメン化合物として実施例 31~89 で得られた化合物を用いた以外は、実施例 16 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックスを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 7 に示した。表 7 中化合物 No. 31~89 はそれぞれ実施例 31~89 で得られたクロメン化合物のことである。

表 7

実施例 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
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	τ 1/2 (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\epsilon(10)/\epsilon(120)$
90	31	470 582	0.68 0.50	1.36	71 71	409	87 88	90 90	0.29
91	32	465 581	0.69 0.51	1.35	67 67	408	87 88	92 92	0.28
92	33	463 580	0.67 0.50	1.34	78 78	411	85 86	80 80	0.30
93	34	458 576	0.64 0.51	1.25	76 76	409	89 89	82 82	0.29
94	35	456 574	0.60 0.50	1.20	65 65	404	90 90	92 92	0.27
95	36	455 573	0.58 0.50	1.16	60 60	404	90 90	92 92	0.26
96	37	452 570	0.49 0.51	0.96	51 51	403	90 90	90 90	0.26
97	38	470 580	0.50 0.50	1.00	58 58	406	89 89	81 81	0.27
98	39	471 578	0.48 0.48	1.00	59 59	405	89 89	80 80	0.27
99	40	477 578	0.88 0.50	1.76	75 75	418	84 86	84 84	0.35
100	41	470 574	0.70 0.51	1.37	73 73	418	85 86	85 85	0.34
101	42	469 575	0.67 0.50	1.34	70 70	417	87 88	85 85	0.34
102	43	467 575	0.64 0.49	1.31	68 68	418	87 88	85 85	0.35
103	44	460 574	0.67 0.50	1.31	67 68	409	88 89	85 85	0.29
104	45	459 574	0.63 0.51	1.24	66 66	406	89 89	88 88	0.28
105	46	463 574	0.72 0.51	1.41	69 69	412	88 88	91 91	0.30
106	47	465 574	0.68 0.51	1.33	96 96	415	82 83	79 80	0.30
107	48	459 573	0.59 0.48	1.22	65 65	408	89 89	86 86	0.28

表7 (つづき)

実施例 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
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau 1/2$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\epsilon(10)/\epsilon(120)$
108	49	459 573	0.60 0.47	1.28	69 69	409	89 89	86 86	0.29
109	50	459 573	0.59 0.48	1.23	68 68	408	89 89	86 86	0.29
110	51	468 575	0.71 0.49	1.45	74 74	412	89 90	89 89	0.30
111	52	463 575	0.65 0.50	1.30	72 72	409	89 90	87 87	0.28
112	53	459 573	0.62 0.50	1.24	68 68	409	88 89	86 86	0.29
113	54	455 573	0.54 0.53	1.02	64 64	408	90 90	91 91	0.29
114	55	463 575	0.69 0.49	1.41	67 67	412	88 89	88 88	0.30
115	56	458 575	0.67 0.47	1.34	66 66	414	89 89	90 90	0.32
116	57	460 575	0.68 0.49	1.39	66 66	414	88 89	88 88	0.32
117	58	445 579	0.69 0.67	1.03	50 51	412	90 90	88 88	0.32
118	59	480 573	0.98 0.52	1.88	75 75	421	83 85	81 81	0.37
119	60	474 577	0.96 0.51	1.88	74 74	421	84 86	88 88	0.36
120	61	473 571	0.77 0.50	1.54	75 75	421	85 86	85 85	0.36
121	62	472 574	0.74 0.51	1.45	72 72	420	87 88	85 85	0.36
122	63	470 574	0.70 0.50	1.40	71 71	420	87 88	85 85	0.36
123	64	475 575	0.81 0.51	1.59	67 67	417	87 88	87 87	0.35
124	65	463 574	0.73 0.51	1.43	68 68	412	87 88	85 85	0.31
125	66	462 573	0.69 0.51	1.35	67 67	409	87 88	88 88	0.30

表7 (つづき)

実施例 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
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau 1/2$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\varepsilon(10)/\varepsilon(120)$
126	67	466 574	0.79 0.51	1.55	70 70	415	86 87	90 90	0.32
127	68	468 573	0.77 0.51	1.51	100 102	418	80 82	79 79	0.33
128	69	462 575	0.65 0.49	1.33	69 69	411	89 89	85 85	0.31
129	70	462 575	0.66 0.49	1.35	70 70	411	89 89	85 85	0.30
130	71	462 575	0.65 0.49	1.33	69 69	411	89 89	85 85	0.30
131	72	470 573	0.78 0.50	1.56	75 75	415	89 90	89 89	0.33
132	73	465 575	0.72 0.51	1.41	72 72	412	89 90	87 87	0.32
133	74	462 575	0.68 0.50	1.36	71 71	412	88 89	86 87	0.31
134	75	458 575	0.59 0.54	1.09	67 68	411	90 90	91 91	0.31
135	76	466 575	0.76 0.50	1.52	70 70	415	86 87	87 87	0.32
136	77	461 573	0.70 0.50	1.39	67 67	417	88 89	90 90	0.35
137	78	463 572	0.71 0.50	1.42	68 68	417	88 89	88 88	0.35
138	79	448 578	0.76 0.66	1.15	52 52	415	90 90	88 88	0.33
139	80	447 580	0.77 0.69	1.12	54 54	414	89 90	89 89	0.33
140	81	457 575	0.75 0.62	1.20	105 105	405	87 88	90 90	0.25
141	82	457 575	0.82 0.67	1.22	108 108	405	87 88	90 90	0.25
142	83	457 575	0.83 0.68	1.22	151 151	405	85 86	90 90	0.22
143	84	457 576	0.55 0.46	1.20	66 66	404	89 90	87 87	0.26

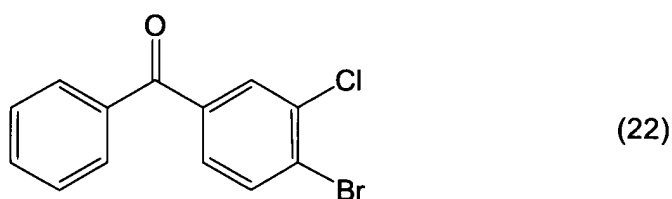
表7 (つづき)

実施例 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
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau 1/2$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\epsilon(10)/\epsilon(120)$
144	85	456 577	0.54 0.45	1.20	67 67	404	89 90	87 87	0.27
145	86	456 575	0.50 0.42	1.18	71 71	405	84 85	82 82	0.27
146	87	449 577	0.75 0.60	1.25	105 105	405	88 88	85 85	0.25
147	88	457 575	0.59 0.49	1.20	67 67	405	89 90	91 91	0.27
148	89	457 575	0.58 0.48	1.21	68 68	405	89 90	91 91	0.27

以下、ナフトール化合物の実施例

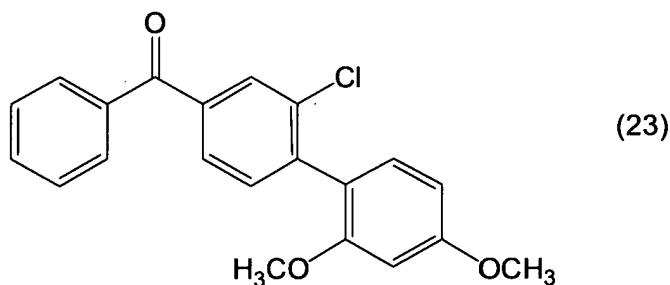
実施例149

- 5 前記式(8)で示されるベンゼン化合物 90.0g (381.8mmol) を、ジクロロメタン 450mlに溶解し、0℃に冷却した。この溶液に、塩化オキサリル 148.8g (1145.4mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 4ml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。得られた残渣をテトラヒドロフラン 450ml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(2.0Mジエチルエーテル溶液) 172ml (343.6mmol)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 200mlを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリサラリーを行うことで精製を行い、下記式(22)
- 10



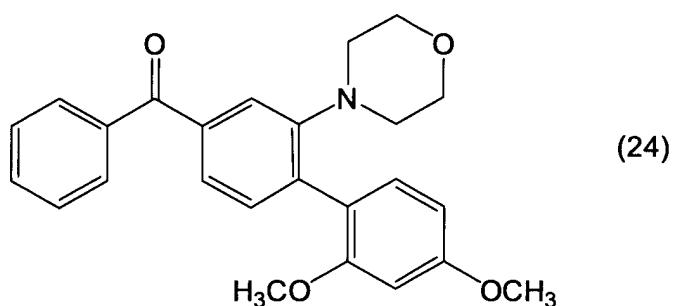
で示されるベンゾフェノン誘導体を白色固体 73.3 g (248.1 mmol、収率：65%) として得た。

- 5 前記式 (22)、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 37 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 400 ml を加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリソラリーを行うことで精製を行い、下記式 (23)
- 10



で示される化合物を白色固体 91.9 g (243.1 mmol、収率：98%) として得た。

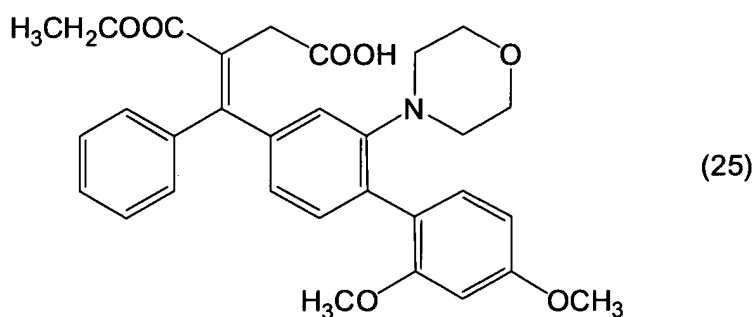
- 15 アルゴン雰囲気下、前記式 (23)、ナトリウム-*t*-ブトキシド 93.4 g (972.4 mmol)、酢酸パラジウム 5.5 g (24.3 mmol)、トリ-*t*-ブチルフォスフィン 14.7 g (72.9 mmol)、モルホリン 63.6 g (729.3 mmol) をトルエン 920 ml に溶解し、3 時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、メタノールでリソラリーを行うことで
- 20 精製を行い、下記式 (24)



で示される化合物を白色固体 60.8 g (150.7 mmol、収率：62%) として得た。

- 5 前記式 (24)、コハク酸ジエチル 30.2 g (173.3 mmol) をテトラヒドロフラン 200 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 19.4 g (173.3 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 (425 ml) を滴下し、1時間攪拌した。反応後、トルエン 200 ml 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 (25)

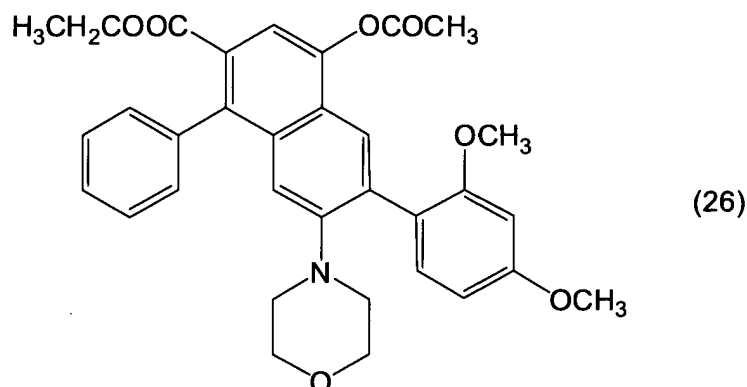
10



で示される化合物をオレンジ色のオイル 80.1 g (150.7 mmol、収率：100%) として得た。

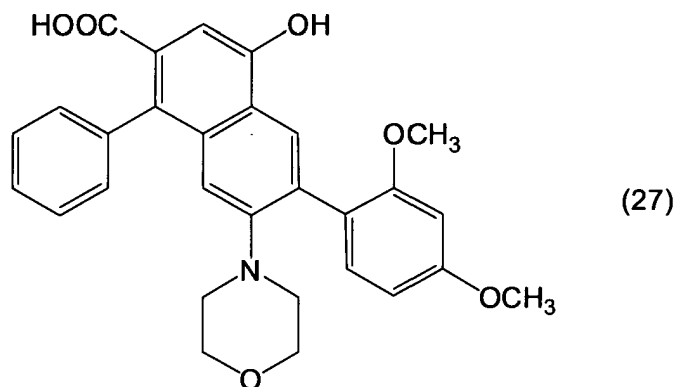
- 15 前記式 (25)、酢酸ナトリウム 12.4 g (150.7 mmol) および無水酢酸 76.9 g (750.4 mmol) をトルエン 200 ml に溶解し、3時間還流した。反応後、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、酢酸エチルおよびアセトニトリルで再結晶を行うことで精製を行い、下記式 (26)

80



で示される化合物をオレンジ色の固体 18.4 g (33.2 mmol、収率：22%) として得た。

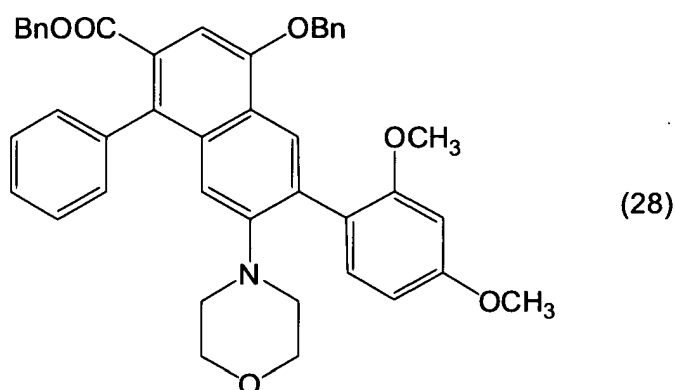
- 5 前記式(26)をメタノール 75 ml に分散した。この溶液に水酸化ナトリウム 8.0 g (199.2 mmol) の水溶液 80 ml を加え、3時間還流した。反応後、濃塩酸、次いで、水で洗浄を行い、溶媒を除去し、トルエンでリスラリーを行うことで精製を行い下記式(27)



10

で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 15.1 g (31.2 mmol、収率：94%) として得た。

- 前記式(27)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 10.8 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(28)
- 15

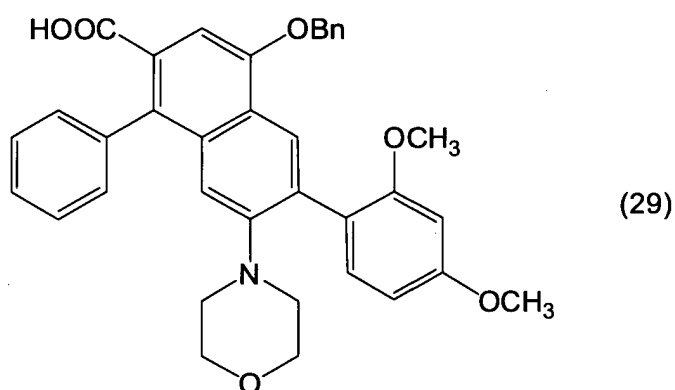


で示される化合物を黄色固体 20.3 g (30.6 mmol、収率：98%)

5 として得た。

前記式 (28) 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 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、トルエンでリソラリーを行うことで精製

10 を行い下記式 (29)



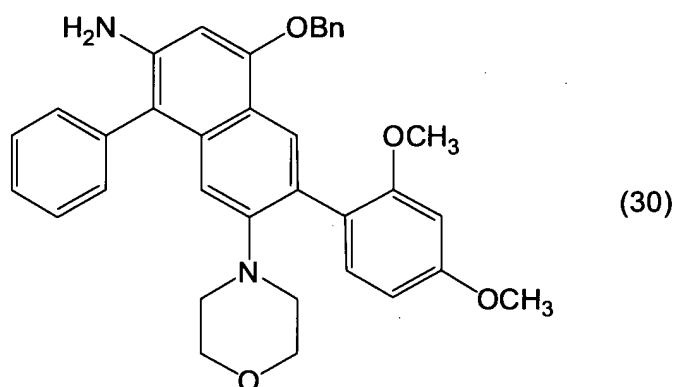
で示されるカルボン酸誘導体を黄色固体 17.2 g (30.0 mmol、収率：

15 98%) として得た。

前記式 (29) 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

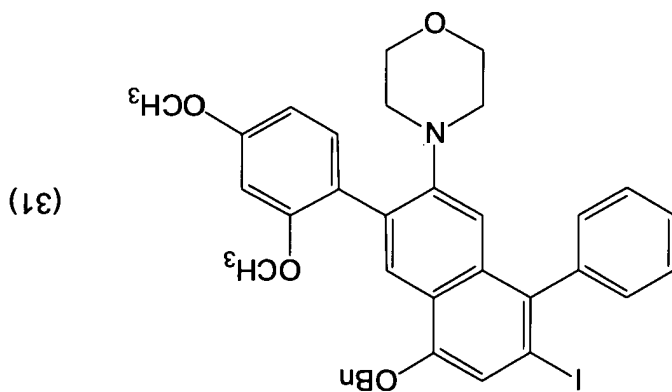
ル 6.9 g (150.0 mmol) を加えて、70℃で2時間反応した。この溶液に、エタノール 86 ml を加え、次いで、水酸化カリウム 16.8 g (300.0 mmol) を加えて、3時間還流した。反応後、エタノールを常圧留去し、テトラヒドロフランを加え、水で洗浄を行い、溶媒を除去することで下記式

5 (30)



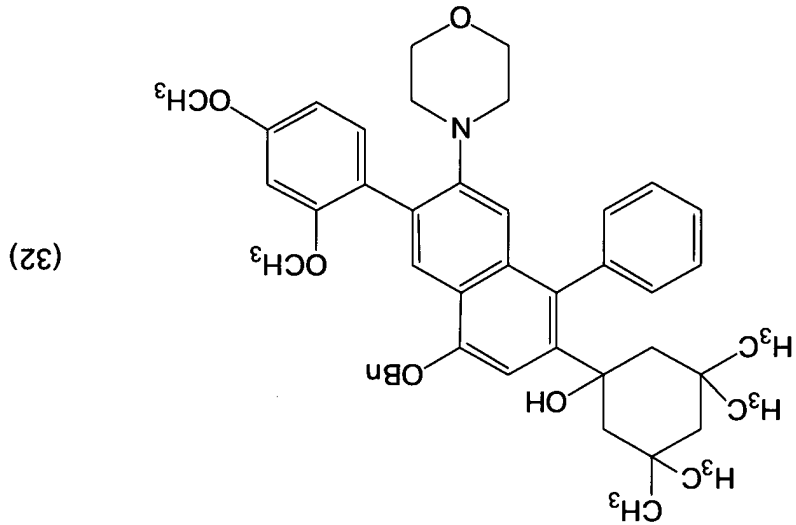
で示される化合物を黄色固体 14.4 g (26.4 mmol, 収率: 88%)
10 として得た。

前記式 (30) をアセトニトリル 150 ml に分散し、6%塩酸水溶液 1
13.3 g (130.7 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 8.2 g (39.6 mmol) 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 21.9 g (132.0 m
15 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
(31)



で示される化合物を黄色固体 12.5 g (19.0 mmol, 収率: 72%)
として得た。

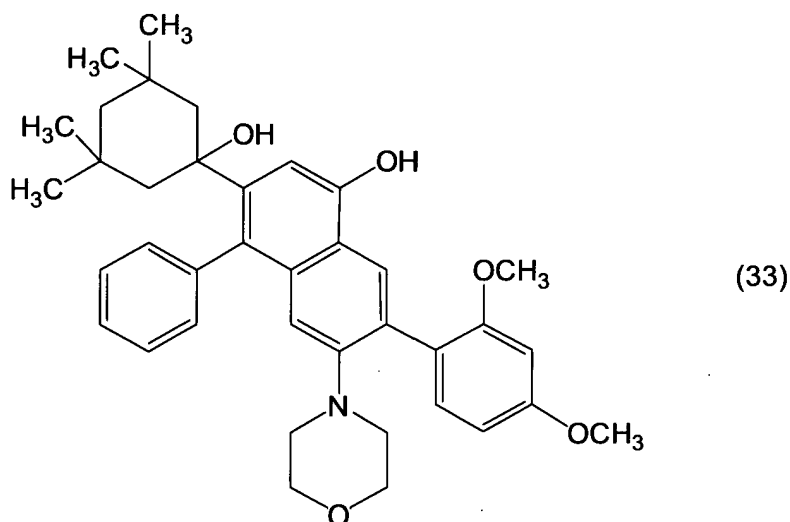
5 前記式 (31) をトルエン 375 ml に分散し、-50℃に冷却した。この
溶液に、n-ブチリチウム (1.6 M ヘキサン溶液) 13.1 ml (20.
9 mmol) を滴下し、30分攪拌した。この溶液に、3, 3, 5, 5-テトラ
メチルシクロヘキサノール 3.7 g (23.8 mmol) のトルエン溶液 7.
3 g を滴下し、0℃で3時間攪拌した。反応後、トルエンを加え、水で洗浄を行
10 い、溶媒除去後、メタノールでリンスラリを行うことで精製し、下記式 (32)



で示される化合物を黄色固体 7.5 g (11.0 mmol, 収率: 58%) と
15 して得た。

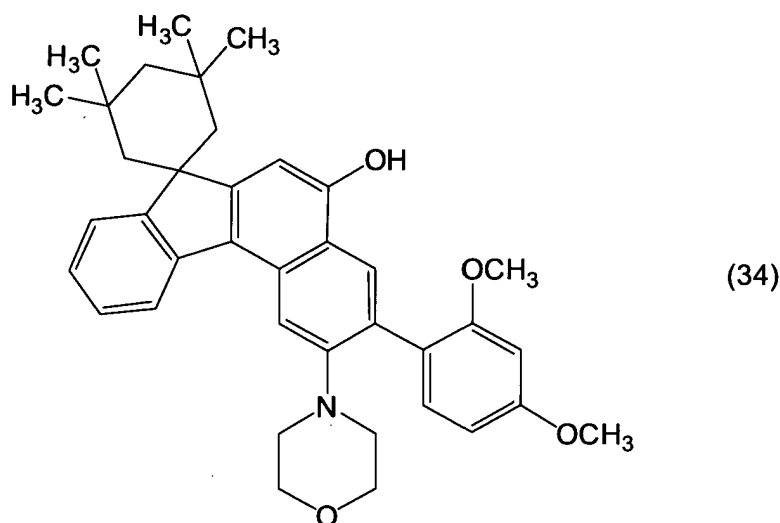
前記式 (32) をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解し、ギ酸アンモニウム 2.8 g (44.0 mmol)、5%炭化パラジウム 2.3 g を加え、室温で8時間攪拌した。反応後、トルエン 50 ml を加え、水で洗浄を行い、溶媒留去後、トルエンでリスラリーを行うことで精製し、下記式 (33)

5



で示される化合物を黄色固体 6.0 g (10.1 mmol、収率：92%) として得た。

- 10 前記式 (33) をトルエン 120 ml 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 57.6 g (303.0 mmol) 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 (34)



で示されるナフトール化合物を白色固体 4.4 g (7.6 mmol, 収率: 75%) として得た。

- 5 この生成物の元素分析値はC: 78.96%, H: 7.54%, N: 2.38%, O: 11.12%であって、 $C_{38}H_{43}NO_4$ の計算値であるC: 79.00%, H: 7.50%, N: 2.42%, O: 11.08%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32H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11H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(34)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3で用いたナフトール化合物である。

実施例150~219

- 20 実施例149と同様にして表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 149 と同様な構造確認の手段を用いて構造解析した結果、表 7 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 8 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 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの特徴的なスペクトルを示した。

表 8

実施 例 No	クロメン 化合物 の実施 例 No. ＊	元素分析値								¹ H－NMR (NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	O	C	H	N	O	
150	1	80.34	7.51	0.00	12.15	80.43	7.33	0.00	12.24	δ 5.0～9.0 16H δ 0.5～4.5 24H
151	2	82.09	6.87	0.00	11.04	82.16	6.89	0.00	10.94	δ 5.0～9.0 16H δ 0.5～4.5 24H
152	4	80.77	7.86	2.79	8.78	80.71	7.71	2.61	8.96	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 30H
153	5	83.01	7.54	0.00	9.45	82.97	7.56	0.00	9.47	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 25H
154	6	85.57	7.36	0.00	7.07	85.68	7.41	0.00	6.92	δ 5.0～9.0 13H δ 0.5～4.5 21H
155	7	86.64	7.16	0.00	6.20	86.68	7.08	0.00	6.24	δ 5.0～9.0 15H δ 0.5～4.5 21H
156	8	86.87	7.05	0.00	6.08	86.95	7.11	0.00	5.94	δ 5.0～9.0 17H δ 0.5～4.5 21H
157	9	81.07	7.53	2.49	8.91	81.13	7.54	2.56	8.76	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 30H
158	10	78.77	6.16	0.00	15.07	78.85	6.14	0.00	15.01	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 15H
159	11	75.87	5.69	0.00	18.44	75.68	5.65	0.00	18.67	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 13H
160	12	83.14	6.38	0.00	10.48	83.01	6.29	0.00	10.70	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 17H
161	13	73.98	5.49	0.00	－	73.83	5.42	0.00	6.15	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 17H
162	14	74.77	5.68	3.05	16.50	74.83	5.65	2.91	16.61	δ 5.0～9.0 8H δ 0.5～4.5 19H
163	15	82.24	7.22	0.00	10.54	82.27	7.13	0.00	10.61	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 21H
164	31	83.44	8.79	2.39	5.38	83.49	8.71	2.37	5.42	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 39H
165	32	83.28	7.82	2.68	6.22	83.13	7.77	2.77	6.33	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 27H
166	33	82.74	7.41	2.99	6.86	82.98	7.39	2.93	6.70	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 23H
167	34	82.66	7.29	0.00	10.05	82.81	7.16	0.00	10.03	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 22H

* 実施例のナフトール化合物を使用して製造したクロメン化合物の実施例。

表8 (つづき)

実施 例 No	クロ ム 化 合 物 の 実 施 例 No.*	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	O	C	H	N	O	
168	35	82.79	7.46	0.00	9.75	82.89	7.37	0.00	9.74	δ 5.0~9.0 12H δ 0.5~4.5 24H
169	36	85.61	7.79	0.00	6.60	85.67	7.61	0.00	6.71	δ 5.0~9.0 12H δ 0.5~4.5 24H
170	37	82.39	7.04	0.00	-	82.47	6.92	0.00	6.66	δ 5.0~9.0 12H δ 0.5~4.5 21H
171	38	82.59	7.38	3.21	6.92	82.45	7.37	3.10	7.09	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 22H
172	39	79.51	6.69	0.00	-	79.45	6.88	0.00	6.83	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 21H
173	40	81.39	7.90	2.46	8.25	81.35	7.88	2.43	8.34	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 34H
174	41	81.45	8.11	2.45	7.99	81.46	8.03	2.37	8.14	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 36H
175	42	81.42	7.95	2.36	8.27	81.35	7.88	2.43	8.34	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 34H
176	43	82.64	7.09	2.21	8.06	82.72	7.11	2.30	7.87	δ 5.0~9.0 15H δ 0.5~4.5 28H
177	44	75.01	6.54	2.46	-	75.12	6.49	2.58	8.83	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 24H
178	45	67.20	5.51	2.34	-	67.18	5.48	2.18	7.46	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 24H
179	46	67.99	5.89	2.04	-	67.95	5.85	2.09	7.15	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 28H
180	47	80.14	7.09	0.00	12.77	80.28	7.13	0.00	12.58	δ 5.0~9.0 12H δ 0.5~4.5 24H
181	48	81.26	7.99	0.00	10.75	81.32	7.85	0.00	10.83	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 35H
182	49	81.16	7.87	0.00	10.97	81.21	7.69	0.00	11.10	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 33H
183	50	80.98	7.44	0.00	11.58	81.10	7.52	0.00	11.37	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 31H
184	51	82.35	7.81	0.00	9.84	82.21	7.84	0.00	9.96	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 39H
185	52	82.16	7.97	0.00	9.87	82.21	7.84	0.00	9.96	δ 5.0~9.0 11H δ 0.5~4.5 39H

*実施例のナフトール化合物を使用して製造したクロメン化合物の実施例。

表8(つづき)

実施 例 No	クロメン 化合物 の実施 例 No. ＊	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	O	C	H	N	O	
186	53	81.55	7.81	0.00	10.64	81.69	7.69	0.00	10.62	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 35H
187	54	78.26	7.40	0.00	14.34	78.23	7.29	0.00	14.47	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 35H
188	55	78.45	7.71	2.54	11.30	78.55	7.66	2.48	11.31	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 32H
189	56	79.94	6.94	0.00	13.12	80.10	6.89	0.00	13.01	δ 5.0～9.0 15H δ 0.5～4.5 27H
190	57	78.78	7.10	2.25	11.87	78.89	7.07	2.09	11.94	δ 5.0～9.0 15H δ 0.5～4.5 32H
191	58	83.45	8.14	0.00	8.41	83.58	8.07	0.00	8.35	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 35H
192	59	81.24	7.99	5.13	5.64	81.39	7.91	5.00	5.71	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 32H
193	60	81.84	8.12	4.75	5.29	81.96	8.05	4.66	5.33	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 36H
194	61	81.96	8.31	4.67	5.06	82.04	8.20	4.56	5.20	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 38H
195	62	82.03	7.97	4.54	5.46	81.96	8.05	4.66	5.33	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 36H
196	63	83.21	7.42	4.37	5.00	83.24	7.30	4.41	5.04	δ 5.0～9.0 16H δ 0.5～4.5 30H
197	64	79.82	7.65	4.71	7.82	79.70	7.69	4.65	7.96	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 34H
198	65	76.06	6.81	5.01	－	76.03	6.74	4.93	5.63	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 26H
199	66	68.31	5.82	4.31	－	68.25	5.73	4.19	4.79	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 26H
200	67	68.85	6.15	4.04	－	68.95	6.08	4.02	.59	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 30H
201	68	80.99	7.42	2.71	8.88	81.02	7.37	2.62	8.99	δ 5.0～9.0 13H δ 0.5～4.5 26H
202	69	81.78	8.10	2.19	7.93	81.91	8.02	2.27	7.79	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 37H
203	70	81.93	7.91	2.46	7.70	81.83	7.87	2.33	7.98	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 35H

＊実施例のナフトール化合物を使用して製造したクロメン化合物の実施例。

表 8 (つづき)

実施 例 No	クロメン 化合物 の実施 例 No. ＊	元素分析値								¹ H-NMR (NMR)
		実験値				計算値				
		C	H	N	O	C	H	N	O	
204	71	81.87	7.90	2.41	7.82	81.73	7.72	2.38	8.17	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 33H
205	72	82.69	7.95	1.99	7.37	82.72	8.00	2.10	7.19	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 41H
206	73	82.79	8.05	2.07	7.09	82.72	8.00	2.10	7.19	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 41H
207	74	82.39	7.91	2.34	7.36	82.26	7.87	2.23	7.64	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 37H
208	75	79.10	7.46	2.51	10.93	79.00	7.50	2.42	11.08	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 31H
209	76	79.34	7.89	4.86	7.91	79.29	7.85	4.74	8.12	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 34H
210	77	80.64	7.14	2.24	9.98	80.72	7.09	2.19	10.00	δ 5.0～9.0 16H δ 0.5～4.5 29H
211	78	79.54	7.29	3.97	9.20	79.51	7.25	4.03	9.21	δ 5.0～9.0 16H δ 0.5～4.5 34H
212	79	84.21	8.16	2.46	5.17	84.10	8.23	2.34	5.33	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 37H
213	80	83.56	7.85	2.75	5.84	83.58	7.77	2.63	6.02	δ 5.0～9.0 12H δ 0.5～4.5 29H
214	81	80.21	7.25	0.00	12.54	80.28	7.13	0.00	12.58	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 25H
215	82	80.04	6.91	0.00	13.05	80.13	6.93	0.00	12.94	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 23H
216	83	79.68	6.64	0.00	13.68	79.80	6.48	0.00	13.72	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 19H
217	84	80.25	7.21	0.00	12.54	80.28	7.13	0.00	12.58	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 25H
218	85	80.26	7.16	0.00	12.58	80.28	7.13	0.00	12.58	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 25H
219	86	76.14	5.79	0.00	18.07	76.00	5.92	0.00	18.08	δ 5.0～9.0 11H δ 0.5～4.5 15H

*実施例のナフトール化合物を使用して製造したクロメン化合物の実施例。

実施例 220～222

本発明の実施例 1 のクロメン化合物（化合物 No. 1 のクロメン化合物）と下記のクロメン化合物（35）、（36）及び（37）を表 9 で示したような組成で混合し、実施例 18 と同様の方法によりフォトクロミックプラスチックレンズを製造し、その特性を評価した。その結果をまとめて表 11 に示した。

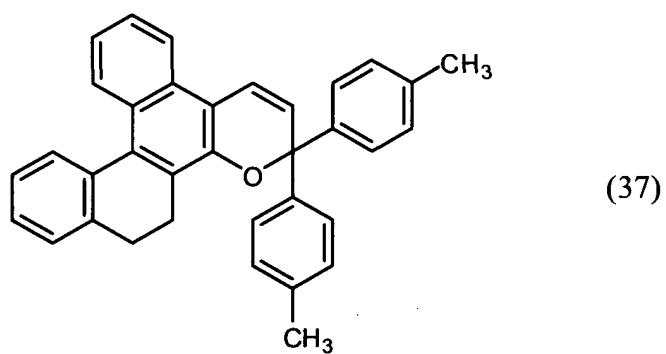
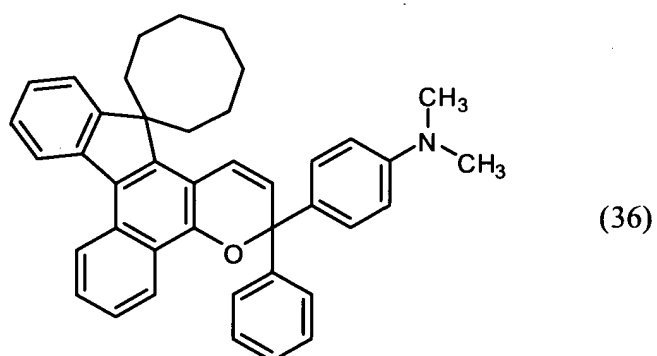
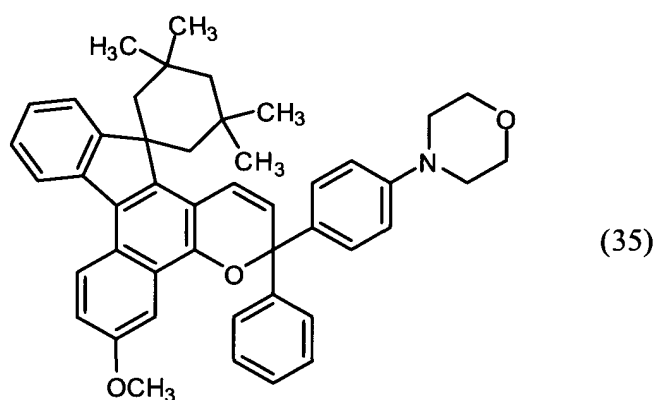


表 9

実施例 No.	化合物 No.	フォトクロミック化合物				色調
		1	54	55	56	
220	配合量(質量部)	2.0	0.2	-	-	グレー
221		2.5	-	0.4	-	グレー
222		2.0	-	0.1	0.2	ブラウン

表 10

実施例 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
	(nm)	A_0	A_Y/A_B	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$	$\epsilon(10)/\epsilon(120)$
220	463	1.01	1.03	66	411	89	90	0.29
	576	0.98		66		89	91	
221	457	1.09	1.00	68	410	89	90	0.28
	578	1.09		68		89	89	
222	456	1.08	1.54	68	408	88	89	0.28
	578	0.70		68		89	89	

- 5 表10に示すように、本発明のクロメン組成物を硬化したフォトクロミックプラスチックレンズは、サーモクロミズムによる透過率が88%以上と高かった。さらに、吸収端は405nm以上415nm以下であり、初期着色が極めて少なく、且つ発色感度も高い値となった。

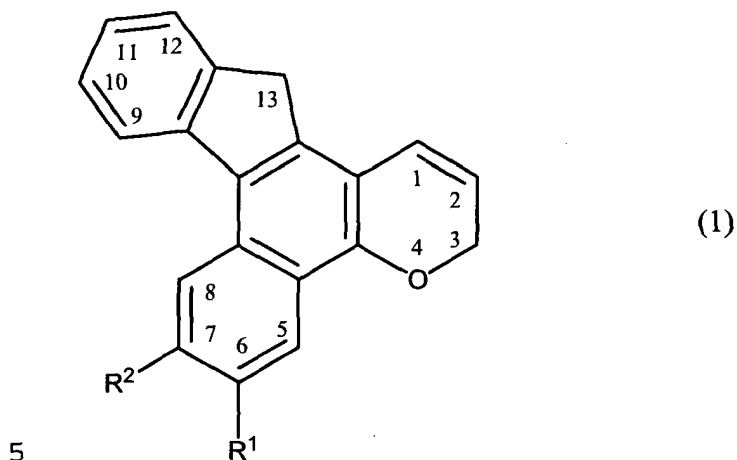
10 発明の効果

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、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。

- 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。

請求の範囲

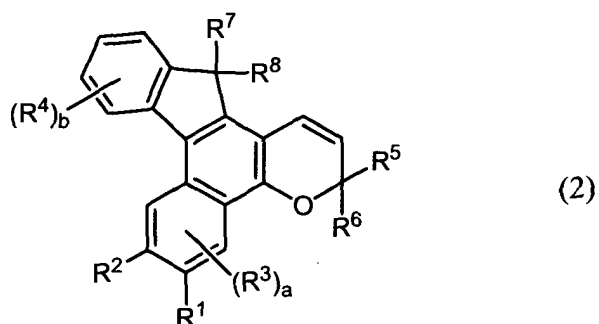
1. 下記式(1)で示される骨格を有するクロメン化合物。



ここで、 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。

- 10 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。

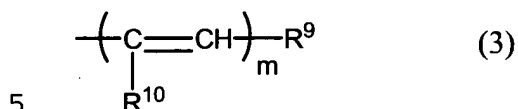


ここで、 R^1 及び R^2 は、それぞれ前記式(1)におけると同義であり、

- 15 R^3 及び R^4 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、アリアル基又はアリアルオキシ基であり、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、下記式 (3)

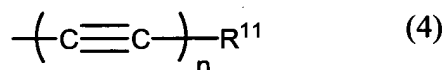


(ここで、 R^9 は、アリアル基又はヘテロアリアル基であり、

R^{10} は、水素原子、アルキル基又はハロゲン原子であり、

m は、1～3の整数である。)で示される基、下記式 (4)

10



(ここで、 R^{11} は、アリアル基又はヘテロアリアル基であり、

n は、1～3の整数である。)で示される基、アリアル基、ヘテロアリアル基又はアルキル基であり、

15 また、 R^5 及び R^6 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^7 及び R^8 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、
20 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、アリアル基又はアリアルオキシ基であり、

また、 R^7 及び R^8 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、

25 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、0～4の整数であり、

aが2である場合には、2つの R^3 は、互いに同一でも異なってもよく、

5 bが2～4である場合には、複数の R^4 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、炭素数4～12のヘテロアリール基またはヒドロキシ基、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

10 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のアリール基もしくは炭素数4～12のヘテロアリール基である請求項2に記載のクロメン化合物。

15

4. R^2 がヒドロキシ基、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、アミノ基または環員窒素原子を含む該窒素原子で7位の炭素原子に結合する複素環基である請求項2に記載のクロメン化合物。

20 5. R^7 と R^8 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、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。

25

6. 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5に記載のクロメン化合物。

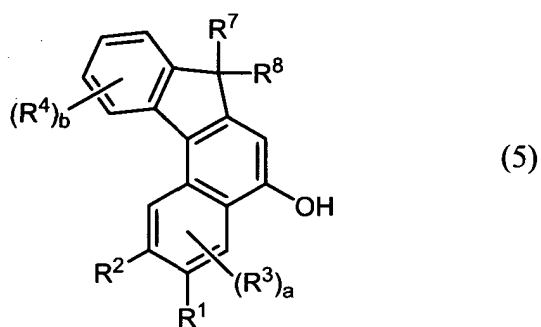
7. 請求項1～6のいずれかに記載のクロメン化合物と重合性単量体とを含有するフォトクロミック硬化性組成物。

8. その内部に請求項1～6のいずれかに記載のクロメン化合物が分散された
5 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。

9. 少なくとも1つの面の全部又は一部が請求項1～6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。

10

10. 下記式(5)：



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 a 、 R^4 、 b 、 R^7 および R^8 の定義は前記式(2)と
15 同じである、
で示されるナフトール化合物。