

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/038145

発行日 令和1年6月24日(2019.6.24)

(43) 国際公開日 平成30年3月1日(2018.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO7F 7/08 (2006.01)	CO7F 7/08	CSPW 2H148
GO2B 5/23 (2006.01)	GO2B 5/23	4HO49
GO1K 11/18 (2006.01)	GO1K 11/18	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

出願番号 特願2018-535728 (P2018-535728)	(71) 出願人 506122327 公立大学法人大阪市立大学 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/030075	
(22) 国際出願日 平成29年8月23日(2017.8.23)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-165105 (P2016-165105)	(74) 代理人 100124431 弁理士 田中 順也
(32) 優先日 平成28年8月25日(2016.8.25)	(74) 代理人 100174160 弁理士 水谷 馨也
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100175651 弁理士 迫田 恭子
	(72) 発明者 小島 誠也 大阪府大阪市住吉区杉本3丁目3番138号 公立大学法人大阪市立大学内
	Fターム(参考) 2H148 DA04 DA21

最終頁に続く

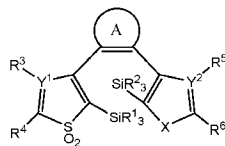
(54) 【発明の名称】 ジアリアルエテン化合物

(57) 【要約】

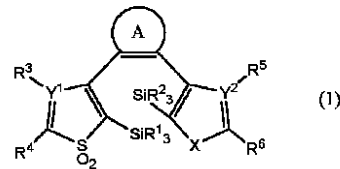
着色現象の発現に酸などの付加成分が不要であって、スイッチング機能(紫外光照射による着色)、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下(例えば室温以下)での温度上昇による再生不可能な消色という機能を好適に発揮することができるジアリアルエテン化合物を提供する。

下記一般式(1)で表される、ジアリアルエテン化合物。

【化1】



(1)



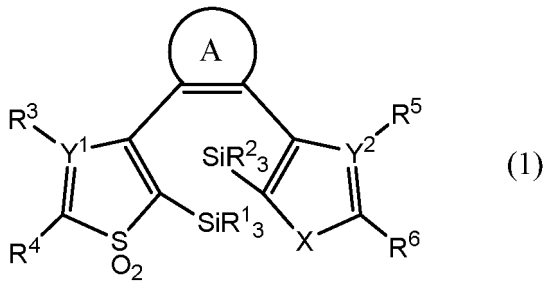
(1)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される、ジアリールエテン化合物。

【化 1】



10

20

30

40

50

[式(1)中、環Aは、5員環構造または6員環構造を示しており、
 Xは、S、NR⁷、またはOであり、R⁷は、水素原子またはアルキル基であり、
 Y¹及びY²は、それぞれ独立に、CまたはNであり、
 3つのR¹は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、
 3つのR²は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、
 R³は、Y¹がCである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいはR⁴と互いに結合して環構造を形成しており、Y¹がNである場合には、電子対であり、
 R⁵は、Y²がCである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいはR⁶と互いに結合して環構造を形成しており、Y²がNである場合には、電子対であり、
 R⁴は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいはR³と互いに結合して環構造を形成しており、
 R⁶は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいはR⁵と互いに結合して環構造を形成している。]

【請求項 2】

前記環Aが、5員環構造であり、

前記Xは、Sであり、

前記Y¹及びY²が、それぞれ、Cであり、

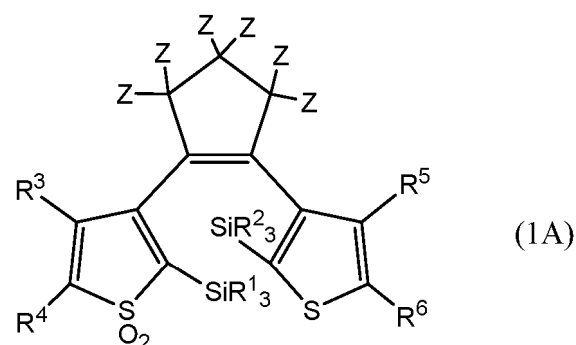
前記R³及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1~5のアルキル基であるか、前記R³とR⁴とが互いに結合して6員環構造を形成しており、

前記R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1~5のアルキル基であるか、前記R⁵とR⁶とが互いに結合して6員環構造を形成している、請求項1に記載のジアリールエテン化合物。

【請求項 3】

下記一般式(1A)で表される、請求項2に記載のジアリールエテン化合物。

【化 2】



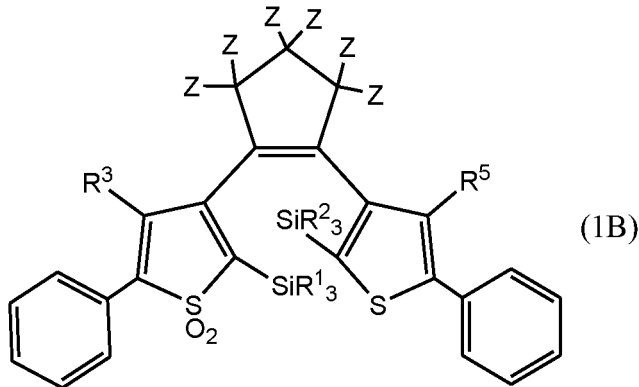
[式(1A)中、6つのZは、それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、R¹

、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ、請求項2と同じである。]

【請求項4】

下記一般式(1B)で表される、請求項3に記載のジアリールエテン化合物。

【化3】



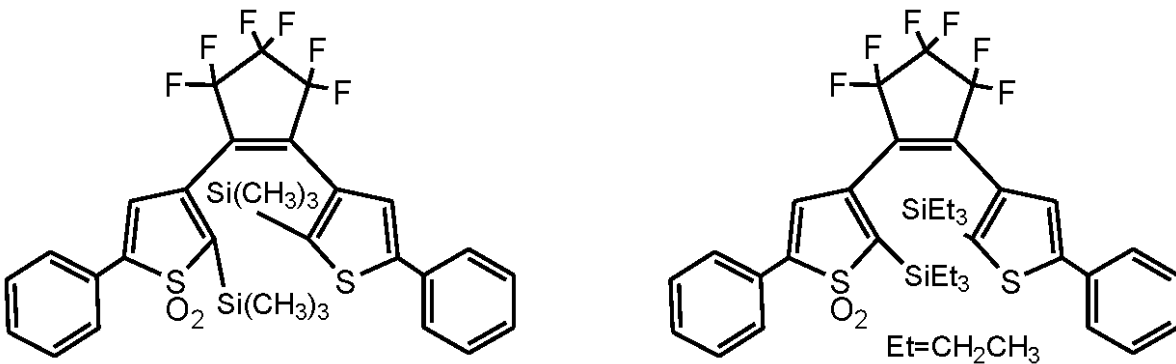
10

[式(1B)中、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^5 は、それぞれ、請求項3と同じである。]

【請求項5】

下記式で表される、ジアリールエテン化合物。

【化4】



20

30

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のジアリールエテン化合物を含む、フォトクロミック材料。

【請求項7】

請求項6に記載のフォトクロミック材料を含む、光機能素子。

【請求項8】

請求項6に記載のフォトクロミック材料を含む、温度センサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なジアリールエテン化合物に関する。さらに、本発明は、当該ジアリールエテン化合物を含むフォトクロミック材料、当該フォトクロミック材料を含む光機能素子、温度センサーに関する。

40

【背景技術】

【0002】

冷凍技術や冷蔵技術の発達により、食品や医薬品などの物品が長期間にわたり、品質や安全性を保つことができるようになった。また、低温輸送技術の発達と普及により、市場にも様々な冷凍食品や冷蔵食品が出回るようになってきている。このため、流通過程や貯蔵過程における物品の温度管理が重要になる。例えば、物品が食品である場合、停電などの不慮の出来事で、所定の温度に管理ができなくなると、食品に細菌が繁殖し、腐敗・変

50

質などの原因となる。また、物品が国際的に流通されるようになっている現在、食品物流業界では、赤道下の船舶輸送時における商品の温度管理（安全性）が問題となっている。

【0003】

物品が一度でも管理温度以上の条件下に曝されたか否かは、物品を見ただけでは容易に判別し難いことがある。このため、低温保存食品などの個々の物品に、温度インジケータや感温色材などを貼付する物品の温度管理が試みられている。温度インジケータや感温色材は、物品が管理温度以上の条件下に曝されたときに変色し、その変色状態がその後長期間にわたって保持されること、すなわちその変色が不可逆型であることが望ましい。

【0004】

温度インジケータや感温色材としては、様々な材料や応用技術が提案されている。例えば、特許文献1では、発色剤層、検温剤層および顕色剤層を備えた、低温で不可逆に変色（「着色」または「発色」ともいう）する温度履歴表示体が提案されている。また、例えば、特許文献2では、支持体上に染料前駆体および、該染料前駆体と加熱時反応して着色体を形成する顕色剤を主成分として含有する感熱記録層、顔料とバインダーを主成分とする浸透層、融点が0以上の感温物質を内包したマイクロカプセル含有層、保護層を順次積層した示温ラベルが提案されている。

10

【0005】

しかしながら、特許文献1および2に記載の温度履歴表示体や示温ラベルは、特定の融点を有する検温剤や感温物質を用いているために、温度履歴表示体や示温ラベルの製造後、使用状態に至るまでの輸送・保管時に、所定の温度以下に保つことが必要である。また、材料が不可逆型であるために、それが一旦変色すると、使用できなくなる。このため、これらの材料は、温度変化機構を作動可能にするスイッチオン機構を備えていることが望ましい。

20

【0006】

このようなスイッチオン機構を備えた材料（温度履歴表示材）として、紫外光照射により着色し、温度履歴がスタートするフォトクロミック化合物（フォトクロミック材料）を利用したものがある。例えば、特許文献3には、着色状態によって、従来の10倍の感度で温度を感知し、不可逆的に消色するフォトクロミック材料が開示されている。しかしながら、フォトクロミック材料にこのような機能を発現させるためには、トリフルオロメタンスルホン酸のような強い酸を必要とする。また、固体状態で所定の機能を発現させるためには、均一に酸を添加する必要があるため、この酸の添加は、製造工程上、大きな問題となる。

30

【0007】

また、本発明者は、非特許文献1に記載された化合物が、温度変化や、紫外光または可視光照射によって、可逆的に変色することを見出している。しかしながら、当該化合物では、例えば物品の表面に当該化合物が露出した状態で紫外光を照射して、温度センサーとして使用を開始する場合に、紫外光照射によって着色した色は、物品の保管環境下において、可視光が照射された場合にも、温度が高温になった場合にも、消失する。このため、可視光が照射される環境下においては、当該化合物は利用できないという問題がある。

【0008】

さらに、本発明者は、紫外光が照射されて着色された後、着色状態が可視光下で極めて安定であり、さらに、加熱により不可逆的に消失する化合物を見出している（特許文献4）。しかしながら、特許文献4に記載された化合物では、着色された化合物の半減期は、30で30時間程度が最大であり、例えば室温よりも低温下での温度変化が生じた場合には、ほとんど着色が消失しない。このため、この化合物では、例えば室温以下という低温下での温度センサーとして使用することは困難である。なお、非特許文献1の化合物についても、室温よりも低温下での温度変化が生じた場合には、ほとんど着色が消失しないため、前述の問題に加えて、低温下で使用しにくいという問題も有している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0009】

【特許文献1】特開平10-287863号公報

【特許文献2】特開2004-184920号公報

【特許文献3】国際公開W02007/105699号

【特許文献4】特開2014-15552号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Seiya Kobatake, Hiroyuki Imagawa, Hidenori Nakatani, and Seiichiro Nakashima, "New J. Chem.", 2009, 33, 1362-1367" 10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

前述の通り、従来のフォトクロミック材料は、温度履歴表示材となる従来の可視光下においてもわずかに消色（「退色」ともいう）するという問題があり、可視光下でのさらなる安定性が必要であるという課題がある。また、本発明者は、このような課題を解決したフォトクロミック材料として、特許文献4に記載された化合物を提案しているが、当該化合物では、例えば室温よりも低温下での温度変化が生じた場合には、ほとんど着色が消失せず、低温下での温度センサーとして使用することは困難という課題がある。さらに、機能を発現させるために酸添加を必要としない化合物の開発が望まれる。 20

【0012】

このような状況下、本発明は、着色現象の発現に酸などの付加成分が不要であって、スイッチング機能（紫外光照射による着色）、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能を好適に発揮することができるジアリールエテン化合物を提供することを主な目的とする。さらに本発明は、当該ジアリールエテン化合物を含むフォトクロミック材料、当該フォトクロミック材料を含む光機能素子、温度センサーなどを提供することも課題とする。

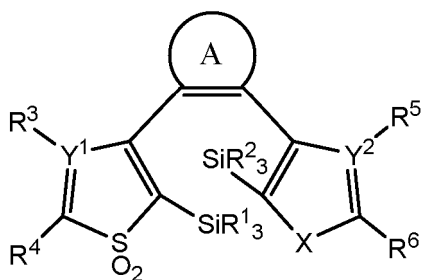
【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、下記一般式（1）で表される、ジアリールエテン化合物は、着色現象の発現に酸などの付加成分が不要であって、スイッチング機能（紫外光照射による着色）、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能を好適に発揮することを見出した。 30

【0014】

【化1】



40

【0015】

式（1）中、環Aは、5員環構造または6員環構造を示しており、Xは、S、NR⁷、またはOであり、R⁷は、水素原子またはアルキル基であり、Y¹及びY²は、それぞれ独立に、CまたはNであり、3つのR¹は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、3つのR²は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、R³は、Y¹が 50

Cである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^4 と互いに結合して環構造を形成しており、 Y^1 がNである場合には、電子対であり、 R^5 は、 Y^2 がCである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^6 と互いに結合して環構造を形成しており、 Y^2 がNである場合には、電子対であり、 R^4 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^3 と互いに結合して環構造を形成しており、 R^6 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^5 と互いに結合して環構造を形成している。

【0016】

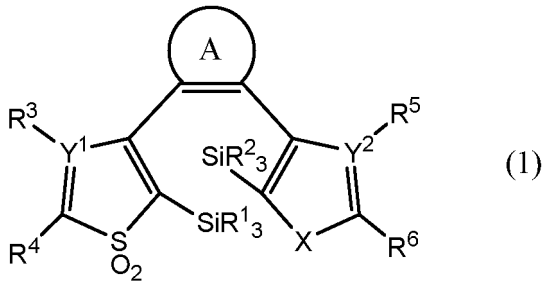
本発明は、このような知見に基づいて、さらに検討を重ねることにより完成したものである。 10

【0017】

即ち、本発明は、下記に掲げる態様の発明を提供する。

項1． 下記一般式(1)で表される、ジアリールエテン化合物。

【化2】



20

[式(1)中、環Aは、5員環構造または6員環構造を示しており、Xは、S、 NR^7 、またはOであり、 R^7 は、水素原子またはアルキル基であり、 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ独立に、CまたはNであり、3つの R^1 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、3つの R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であり、 R^3 は、 Y^1 がCである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^4 と互いに結合して環構造を形成しており、 Y^1 がNである場合には、電子対であり、 R^5 は、 Y^2 がCである場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^6 と互いに結合して環構造を形成しており、 Y^2 がNである場合には、電子対であり、 R^4 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^3 と互いに結合して環構造を形成しており、 R^6 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^5 と互いに結合して環構造を形成している。]

30

項2． 前記環Aが、5員環構造であり、

40

前記Xは、Sであり、

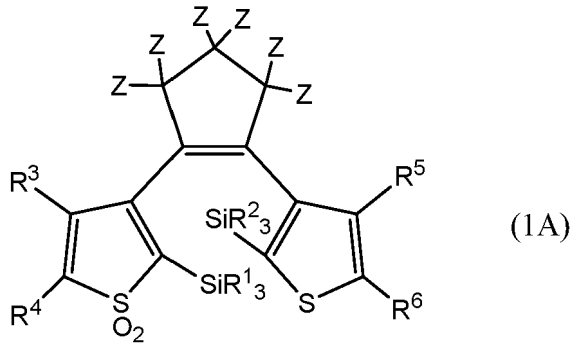
前記 Y^1 及び Y^2 が、それぞれ、Cであり、

前記 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1~5のアルキル基であるか、前記 R^3 と R^4 とが互いに結合して6員環構造を形成しており、

前記 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1~5のアルキル基であるか、前記 R^5 と R^6 とが互いに結合して6員環構造を形成している、項1に記載のジアリールエテン化合物。

項3． 下記一般式(1A)で表される、項2に記載のジアリールエテン化合物。

【化3】

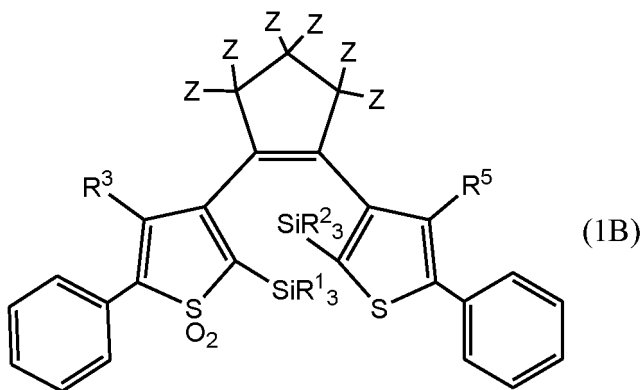


10

[式(1A)中、6つのZは、それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ、項2と同じである。]

項4． 下記一般式(1B)で表される、項3に記載のジアリールエテン化合物。

【化4】

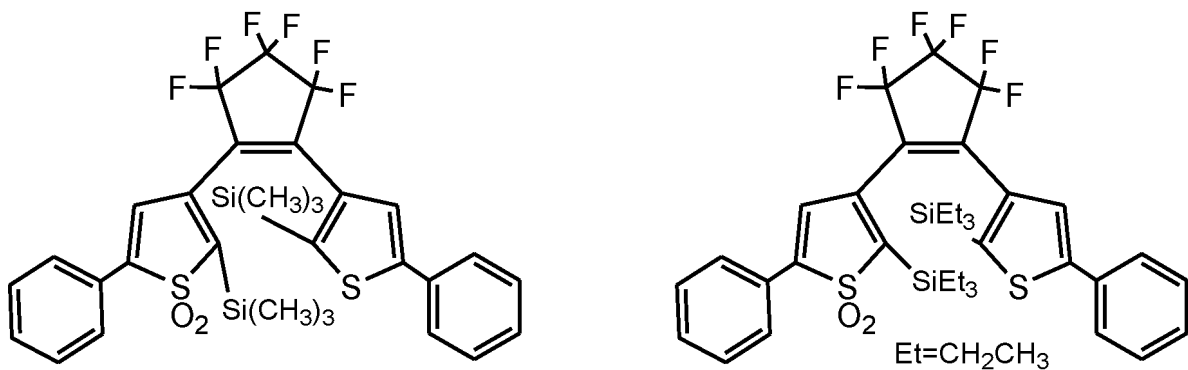


20

[式(1B)中、Z、 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^5 は、それぞれ、項3と同じである。]

項5． 下記式で表される、ジアリールエテン化合物。

【化5】



30

項6． 項1～5のいずれかに記載のジアリールエテン化合物を含む、フォトクロミック材料。

40

項7． 項6に記載のフォトクロミック材料を含む、光機能素子。

項8． 項6に記載のフォトクロミック材料を含む、温度センサー。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、着色現象の発現に酸などの付加成分が不要であって、スイッチング機能(紫外光照射による着色)、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下(例えば室温以下、さらには0以下、-20以下、-30以下など)での温度上昇による再生不可能な消色という機能を好適に発揮する新規なジアリールエテン化合物を提供することができる。また、本発明によれば、該ジアリールエテン化合物を含むフォト

50

クロミック材料、当該フォトクロミック材料を含む光機能素子、温度センサーなどを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】光スイッチング機能を有する温度管理識別ラベルの概念図である。

【図2】実施例1のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、各温度で放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間(分)との関係を示すグラフである。

【図3】実施例2のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、各温度で放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間(分)との関係を示すグラフである。

10

【図4】実施例1のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、温度-40で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(破線)、及び温度-40で2時間放置し、次に温度-20で1時間放置し、さらに温度-40で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(実線)を示すグラフである。

【図5】実施例2のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、温度-50で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(破線)、温度-50で2時間放置し、次に温度-40で1時間放置し、さらに温度-50で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(上側の実線)、及び温度-50で2時間放置し、次に温度-30で1時間放置し、さらに温度-50で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(下側の実線)を示すグラフである。

20

【図6】比較例6のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、温度10で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(破線)、及び温度10で2時間放置し、次に温度30で1時間放置し、さらに温度10で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(実線)を示すグラフである。

【図7】比較例9のジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液に、紫外光を照射して着色させ、温度-10で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(破線)、及び温度-10で2時間放置し、次に温度10で1時間放置し、さらに温度-10で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(実線)を示すグラフである。

30

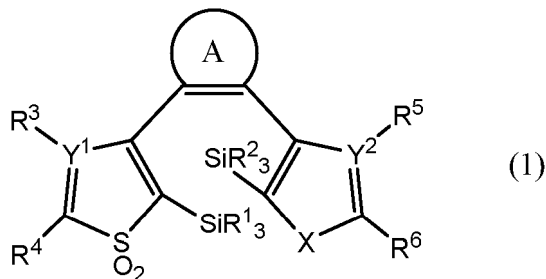
【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明のジアリールエテン化合物は、下記一般式(1)で表される化学構造を備えている。

【0021】

【化6】



40

【0022】

ここで、環Aは、5員環構造または6員環構造を示している。本発明のジアリールエテン化合物において、紫外光照射による着色、着色状態の可視光下での優れた安定性、さら

50

に、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能は、基 $S i R^1_3$ と基 $S i R^2_3$ が結合した部位同士の反応性の影響を強く受ける一方、環 A の構造の影響はそれほど大きくない。このため、立体構造的には、環 A は、5 員環構造及び 6 員環構造いずれでもよいが、好ましくは 5 員環構造が挙げられる。

【0023】

また、式 (1) において、基 X は、S (硫黄原子)、 $N R^7$ 、または O (酸素原子) である。基 $N R^7$ において、基 R^7 は、水素原子またはアルキル基である。基 X として、これらの中でも、S が好ましい。

【0024】

また、基 Y^1 及び基 Y^2 は、それぞれ独立に、C (炭素原子) または N (窒素原子) であり、好ましくは C である。

10

【0025】

紫外光照射による着色、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能を効果的に発揮する観点からは、基 $S i R^1_3$ の 3 つの R^1 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。同様の観点から、基 $S i R^2_3$ の 3 つの R^2 は、それぞれ独立に、アルキル基または芳香族基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基またはフェニル基であることがより好ましい。基 $S i R^1_3$ 及び基 $S i R^2_3$ の具体例としては、それぞれ独立に、基 $S i (C H_3)_3$ 、基 $S i (C H_2 C H_3)_3$ 、基 $S i (C H (C H_3)_2)_3$ 、基 $S i C (C H_3)_3 (C H_3) (C H_3)$ 、基 $S i C (C H_3)_3 (P h) (P h)$ 等が挙げられる。

20

【0026】

基 R^3 は、基 Y^1 が C である場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは基 R^4 と互いに結合して環構造を形成している。また、基 Y^1 が N である場合には、 R^3 は、電子対である。基 R^3 は、基 Y^1 が C であり、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基であることがより好ましい。

【0027】

基 R^5 は、基 Y^2 が C である場合には、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは基 R^6 と互いに結合して環構造を形成している。また、基 Y^2 が N である場合には、 R^5 は、電子対である。基 R^5 は、基 Y^2 が C であり、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基であることがより好ましい。

30

【0028】

なお、基 R^3 及び基 R^5 のフェニル基、アルキル基、アルコキシ基は、それぞれ、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、特に制限されないが、例えばシアノ基、アルキル基、アルコキシ基、クロロ基、プロモ基などが挙げられる。

【0029】

基 R^4 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^3 と互いに結合して環構造を形成しており、好ましくは水素原子、フェニル基、または炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。基 R^6 は、水素原子、フェニル基、アルキル基、アルコキシ基、またはシアノ基、あるいは R^5 と互いに結合して環構造を形成しており、好ましくは水素原子、フェニル基、または炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。これらの中でも、基 R^4 及び基 R^6 は、それぞれ、フェニル基であることが特に好ましい。なお、基 R^4 及び基 R^6 のフェニル基、アルキル基、アルコキシ基は、それぞれ、置換基を有していてもよい。当該置換基としては、特に制限されないが、例えばシアノ基、アルキル基、アルコキシ基、クロロ基、プロモ基などが挙げられる。

40

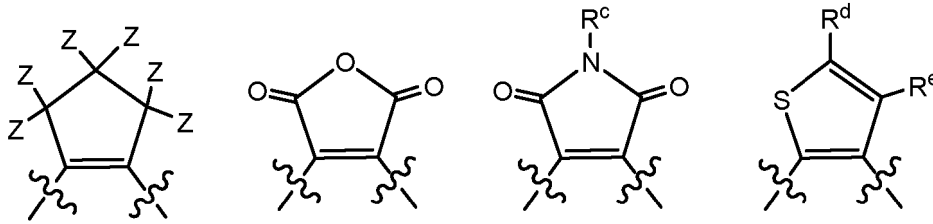
【0030】

環 A の好ましい構造としては、例えば、次のような一般式で表される構造が挙げられる。

50

【0031】

【化7】



【0032】

10

これらの構造において、6つの基Zは、同一または異なって、それぞれ水素原子またはフッ素原子であり、可視光下における安定性に優れることから、好ましくはフッ素原子である。6つの基Zは、全てフッ素原子または水素原子であることが好ましい。また、基R^c、基R^d及び基R^eとしては、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいフェニル基、アルキル基が挙げられ、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数が1～5のアルキル基が挙げられる。基R^c、基R^d及び基R^eの当該置換基としては、特に制限されないが、それぞれ独立に、好ましくはシアノ基、アルキル基、アルコキシ基、クロロ基、プロモ基などが挙げられる。

【0033】

20

紫外光照射による着色、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能を効果的に発揮する観点からは、一般式(1)において、基Xは、S（硫黄原子）であることが好ましい。同様の観点から、基Y¹及び基Y²が、それぞれ、C（炭素原子）であることが好ましい。また、基R³及び基R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1～5のアルキル基であるか、基R³と基R⁴とが互いに結合して6員環構造を形成していることが好ましい。さらに、基R⁵及び基R⁶は、それぞれ独立に、水素原子、フェニル基、または炭素数が1～5のアルキル基であるか、基R⁵と基R⁶とが互いに結合して6員環構造を形成していることが好ましい。基R³及び基R⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1～5のアルキル基であることが好ましい。また、基R⁴及び基R⁶は、それぞれ、フェニル基であることが特に好ましい。

30

【0034】

基R³及び基R⁴が互いに結合した6員環構造、基R⁵及び基R⁶が互いに結合した6員環構造としては、特に制限されないが、上記の機能を効果的に発揮する観点からは、好ましくはベンゼン環骨格が挙げられる。

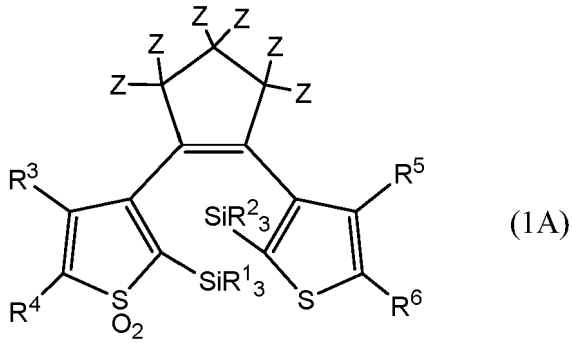
【0035】

紫外光照射による着色、着色状態の可視光下での優れた安定性、さらに、低温環境下（例えば室温以下）での温度上昇による再生不可能な消色という機能を効果的に発揮する観点からは、本発明のジアリールエテン化合物は、好ましくは下記一般式(1A)で表される構造を備えていることが好ましい。

【0036】

40

【化 8】



10

【0037】

一般式(1A)において、6つの基Zは、それぞれ独立に、水素原子またはフッ素原子である。また、基R¹、基R²、基R³、基R⁴、基R⁵、及び基R⁶については、前述の一般式(1)で例示したものと同一ものが挙げられる。一般式(1A)においては、基R³及び基R⁵は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数が1~5のアルキル基であることが好ましい。基R⁴及び基R⁵は、それぞれフェニル基であることが好ましい。また、基R³と基R⁴とが互いに結合してベンゼン環を構成していてもよい。同様に、基R⁵と基R⁶とが互いに結合してベンゼン環を構成していてもよい。一般式(1A)において、可視光下における安定性に優れることから、6つZが全てフッ素原子であることが特に好ましい。

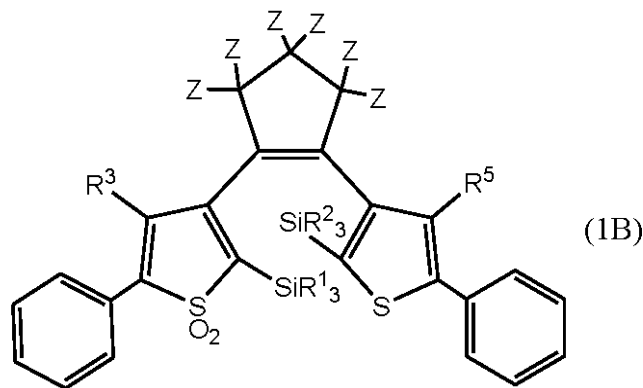
20

【0038】

さらに具体的には、上記の機能を効果的に発揮する観点から、本発明のジアリールエテン化合物は、好ましくは下記一般式(1B)で表される構造を備えていることがより好ましい。

【0039】

【化 9】



30

【0040】

一般式(1B)において、6つの基Z、基R¹、基R²、及び基R³については、前述の一般式(1)で例示したものと同一ものが挙げられ、一般式(1A)で例示したものと同一ものが好ましい。これらの中でも、特に6つZが全てフッ素原子または水素原子であり、基R³及び基R⁵は独立に水素原子またはメチル基であり、基SiR¹₃及び基SiR²₃が、それぞれ独立に、基Si(CH₃)₃、基Si(CH₂CH₃)₃、基Si(CH(CH₃)₂)₃、基SiC(CH₃)₃(CH₃)(CH₃)、または基SiC(CH₃)₃(Ph)(Ph)であるものが好ましい。一般式(1B)において、可視光下における安定性に優れることから、6つZが全てフッ素原子であることが特に好ましい。

40

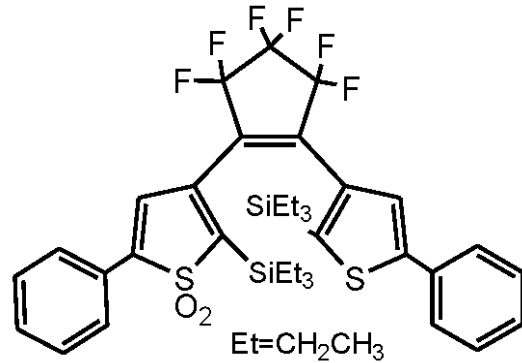
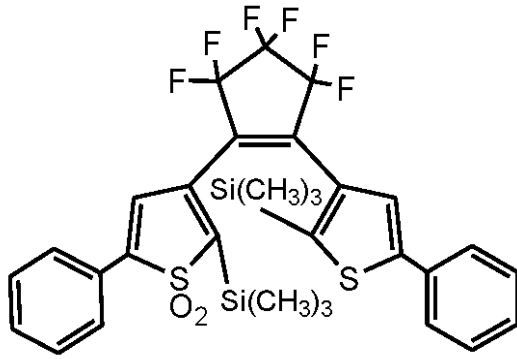
【0041】

一般式(1)で表されるジアリールエテン化合物の中でも、上記の機能を効果的に発揮する観点から、下記式で表される構造を備えるものが特に好ましい。

【0042】

50

【化 1 0】



10

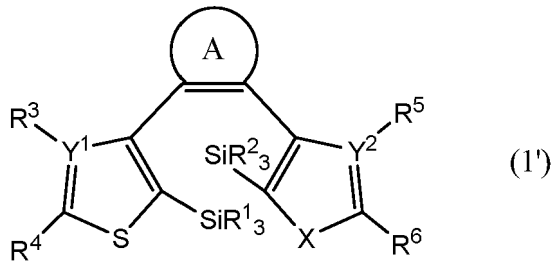
【 0 0 4 3】

一般式(1)で表されるジアリールエテン化合物の製造方法としては、特に制限されず、公知の製造方法を採用することができる。例えば、まず、非特許文献1に記載の製造方法と同様にして、一般式(1)で表されるジアリールエテン化合物の前駆体(1')を製造する。次に、5員環骨格(チオフェン)中のS(硫黄原子)を酸化して、基SO₂(スルホニル基)に変換することにより、一般式(1)で表される化合物を製造することができる。

【 0 0 4 4】

【化 1 1】

20



【 0 0 4 5】

ジアリールエテン化合物の前駆体(1')の5員環骨格中のSを酸化して、基SO₂に変換する方法としては、特に制限されず、例えば、ジアリールエテン化合物の前駆体(1')を、m-クロロ過安息香酸などの過酸で酸化する方法などが挙げられる。

30

【 0 0 4 6】

なお、本発明のジアリールエテン化合物の製造において、出発原料、それらの使用量や割合、温度、時間、圧力、雰囲気、および溶媒の種類や使用量などの反応条件は、製造するジアリールエテン化合物の構造に応じて適宜設定すればよい。また、製造された化合物が所望のジアリールエテン化合物(1)であることは、例えば実施例に示すように、核磁気共鳴スペクトル法(NMR)、質量分析法などの一般的な有機分析手法により確認することができる。

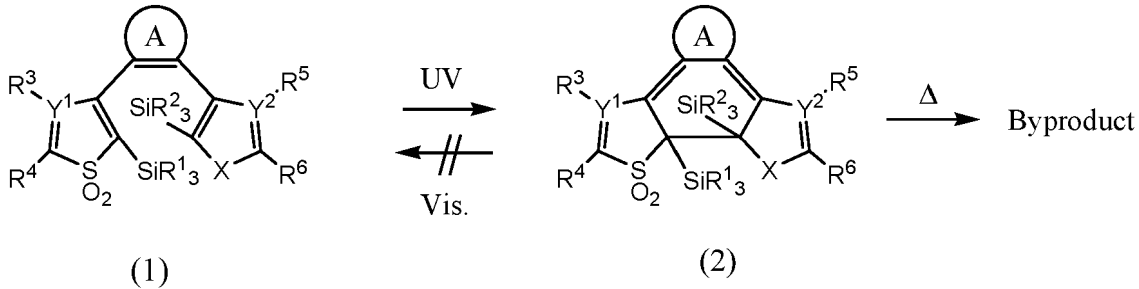
【 0 0 4 7】

本発明のジアリールエテン化合物は、例えば、下記の式で表されるように、紫外光照射により、基SiR₁₃及び基SiR₂₃が結合している2つのチオフェン環同士が環を形成(閉環)し、着色する(スイッチング機能)。この着色は、可視光下や、所定の温度()未満では安定であるが、この所定の温度()以上の条件に曝される(加熱される)ことにより、副生成物に分解されるため、消色(退色)する。この消色(退色)状態は、紫外光や可視光下で安定であり、着色から消色は不可逆的である。

40

【 0 0 4 8】

【化 1 2】



【 0 0 4 9】

10

紫外光照射により、本発明のジアリールエテン化合物が環構造を形成して、上記一般式(2)で示される化合物となった後、副生成物に分解される際の温度は、基 SiR^1_3 及び基 SiR^2_3 の種類による影響を受ける。例えば、基 SiR^1_3 及び基 SiR^2_3 の基 R^1 及び基 R^2 が大きい程、一般式(2)で示される化合物が熱的に不安定となるため、より低温で分解されて、消色する。すなわち、本発明のジアリールエテン化合物においては、基 SiR^1_3 及び基 SiR^2_3 の基 R^1 及び基 R^2 の種類を調整することによって、所望の温度で着色を消色させることができる。

【 0 0 5 0】

20

このように、本発明のジアリールエテン化合物を温度センサーに利用する際には、作動温度(機能温度)を変化させることができる。本発明のジアリールエテン化合物は、所望の作動温度を設定し得るP型のフォトクロミズムの性能を有することから、本発明は、ジアリールエテン化合物を含むフォトクロミック材料を提供することができる。

【 0 0 5 1】

本発明のジアリールエテン化合物の作動温度域としては、特に制限されないが、好ましくは室温(25)以下、より好ましくは0以下、さらに好ましくは-30~-10程度が挙げられる。すなわち、本発明のジアリールエテン化合物は、紫外光照射によって着色された後、このような温度域において、昇温によって消色させることができる。

【 0 0 5 2】

30

本発明のジアリールエテン化合物を物品の表面に配置することにより、温度センサーなどとして好適に使用することができる。ジアリールエテン化合物を物品の表面に配置する方法としては、特に制限されず、例えば、基材の上にジアリールエテン化合物の塗膜を形成した構成とすることができる。なお、基材としては、特に制限されず、紙、布、プラスチック、金属、金属酸化物などが挙げられる。

【 0 0 5 3】

また、本発明によれば、上記のフォトクロミック材料を含む、光機能素子を提供することができる。例えば、図1に示すように、本発明のジアリールエテン化合物を含む温度センサー及び公知の温度センサーから選択される、様々な温度で感知できる温度センサーを組み合わせることによって、温度上昇を手軽に管理できる。図1は、基板上にそれぞれ異なる温度で感知する3つの温度センサーが設けられた温度センサーユニットを示しており、スイッチング前の状態(左図)から、紫外光の照射により各温度センサーが着色して温度管理が開始され(中央図)、加熱により一部の温度センサーが消色して温度経過(履歴)が一目で識別できる(右図)。

40

【 0 0 5 4】

また、本発明のジアリールエテン化合物は、温度センサー以外にも多くの用途が考えられる。例えば、特許第3964231号公報に記載の応用例、すなわち、光スイッチング素子、光メモリ素子、光記録媒体などが挙げられる。光スイッチング素子に使用する場合、例えば、本発明のジアリールエテン化合物を含むフォトクロミック材料を用いて、薄膜を形成し、これを用いて光スイッチング素子を作製する。該フォトクロミック材料の大きな屈折率変化を利用することにより、素子の小型化が可能になるため好ましい。

【 0 0 5 5】

50

また、光メモリ素子に使用する場合、例えば、本発明のジアリールエテン化合物を含むフォトクロミック材料を用いて薄膜を形成し、これを記録層として光メモリ素子を作製する。記録層へのフォトンモード記録により、記録密度の大幅な向上が可能となるため好ましく、また多光子吸収反応を利用することにより、三次元的な記録も可能となるため、記録容量の向上が可能となりさらに好ましい。

【0056】

上記の薄膜は、その用途（目的）により組み合わせる材料や条件を適宜選択、設定することにより基板上に形成することができる。基板は、使用する光に対し透明でも不透明であってもよく、当該技術分野で通常使用されているものから適宜選択される。基板の具体的な材質としては、例えば、ガラス、プラスチック、紙、板状または箔状のアルミニウムなどの金属が挙げられるが、これらの中でも、プラスチックが種々の点から好適である。プラスチックとしては、例えば、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセルロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルホン樹脂などが挙げられる。

10

【0057】

より具体的には、薄膜は、本発明のジアリールエテン化合物を、必要に応じバインダー樹脂と共に適当な溶媒に溶解し、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法などの公知の方法により基板上に塗布し、適宜乾燥することにより形成することができる。その膜厚は、通常、2 nm ~ 50 μm、好ましくは10 nm ~ 30 μmである。

【0058】

バインダー樹脂としては、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル系樹脂などが挙げられる。バインダー樹脂は、一般的にジアリールエテン構造の濃度低下をもたらすため、使用しないのが最も好ましいが、使用する場合には、重量比で、本発明のジアリールエテン化合物と同量以下、より好ましくは半量以下である。また、溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、メチルエチルケトン、エチルアセテートなどが挙げられる。

20

【0059】

薄膜中における本発明のジアリールエテン化合物（1）の含有量は、特に限定されないが、その用途および吸光度や発光の強度などを考慮して適宜設定すればよい。薄膜が光記録媒体の記録層である場合には、基板の片面だけでなく両面に設けてもよい。また、記録層上には、耐候性を向上させる目的で保護膜を設けてもよい。

30

【実施例】

【0060】

以下の実施例において本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、ジアリールエテン化合物の同定には、以下の¹H NMR及び質量分析法を用いた。

【0061】

(¹H NMR、¹³C NMR)

核磁気共鳴スペクトル装置（ブルカーバイオスピン株式会社（Bruker Biospin K.K.）製、型式：AV-300N）を用いて、中間化合物及びジアリールエテン化合物を同定した。溶媒として重クロロホルム、基準物質としてテトラメチルシラン（TMS）を用いた。

40

【0062】

（質量分析法）

質量分析装置はブルカーバイオスピン株式会社（Bruker Biospin K.K.）製、型式：FT-ICR/solarix（MALDI）あるいは日本電子株式会社製、型式：JMS-700/700S（FAB）を用いて、中間化合物及びジアリールエテン化合物を同定した。イオン化には3-ニトロベンジルアルコールをマトリックスに用いて行った。

50

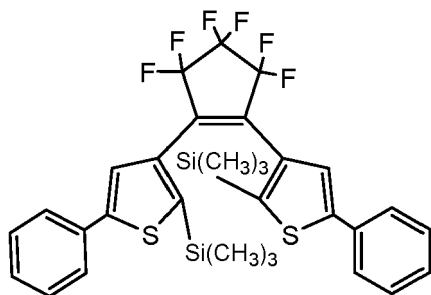
【 0 0 6 3 】

(実 施 例 1)

非特許文献 1 に記載された方法により、下記化学式で表されるジアリールエテン化合物を合成した。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 3 】



10

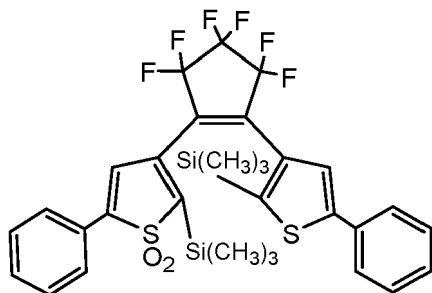
【 0 0 6 5 】

次に、当該化合物の一方のチオフェン骨格の S を、次の条件で酸化してスルホニル基に変換し、下記一般式で表される実施例 1 のジアリールエテン化合物を合成した。まず、上記化学式で表されるジアリールエテン化合物 (7 5 m g 、 0 . 1 2 m m o l) をフラスコに入れ、ジクロロメタン (3 m L) を加えて溶解させた。次に、フラスコ内に、m - クロロ過安息香酸 (m - C P B A) (7 0 m g 、 0 . 2 9 m m o l) を加えて、終夜攪拌した。次に、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和し、ジクロロメタンで抽出・塩析を行い、さらに硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過して溶媒を留去した。次に、シリカゲルクロマトグラフィー法 (展開液は、n - ヘキサン : 酢酸エチル = 8 5 : 1 5) で精製し、さらに H P L C (展開溶媒は、n - ヘキサン : 酢酸エチル = 9 5 : 5) で精製して、収量 9 . 4 m g 、収率 1 2 % で、下記式で表されるジアリールエテン化合物を単離した。

20

【 0 0 6 6 】

【 化 1 4 】



30

【 0 0 6 7 】

実施例 1 で得られた化合物の ^1H NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S) : = 0 . 2 5 (s , 9 H) , 0 . 3 4 (s , 9 H) , 6 . 7 2 (s , 1 H) , 7 . 2 - 7 . 2 (m , 1 1 H) .

40

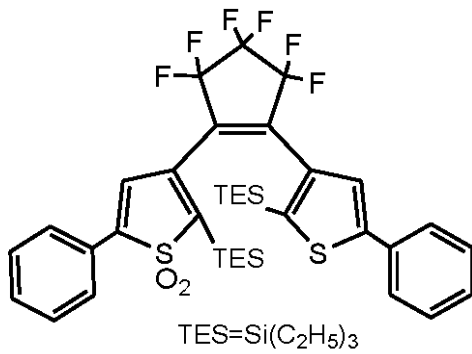
【 0 0 6 8 】

(実 施 例 2)

以下の手順により、下記式で表されるジアリールエテン化合物を合成した。

【 0 0 6 9 】

【化15】



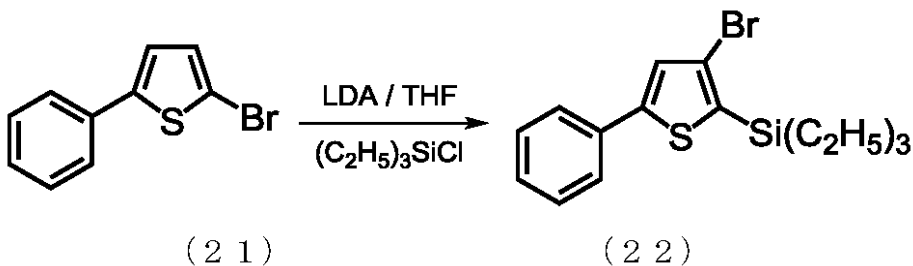
10

【0070】

3 - ブロモ - 2 - トリエチルシリル - 5 - フェニルチオフェン (化合物 (22)) の合成

【0071】

【化16】



20

【0072】

アルゴン雰囲気にした四つ口フラスコにジイソプロピルアミン 2.8 mL (20 mmol) を入れ、無水 THF 100 mL に溶かした。30℃ で 1.6 M n-BuLi ヘキサン溶液 9.8 mL (16 mmol) をゆっくり滴下して 1 時間攪拌した。78℃ で化合物 (21) を 3.0 g (13 mmol) 無水 THF に溶かした溶液を一気に滴下して 2 時間攪拌した後、クロロトリエチルシラン 2.7 mL (16 mmol) を無水 THF に溶かした溶液をゆっくり滴下して 30 分攪拌した。室温に戻して終夜攪拌し、水でクエンチ後、THF を留去し、エーテルで抽出、塩析を行い、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過して溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン, R_f = 0.75) で精製した。

30

収量 4.1 g、収率 93%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 0.92 - 1.05 (m, 15 H, CH₂CH₃), 7.30 - 7.40 (m, 4 H, Aromatic), 7.55 - 7.59 (m, 2 H, Aromatic). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 3.91, 7.55, 117.96, 125.83, 128.23, 128.41, 129.08, 131.56, 133.35, 149.63. HR-MS (MALDI) m/z = 352.0311 (M⁺). Calcd for C₁₆H₂₁BrSSi⁺ = 352.0311.

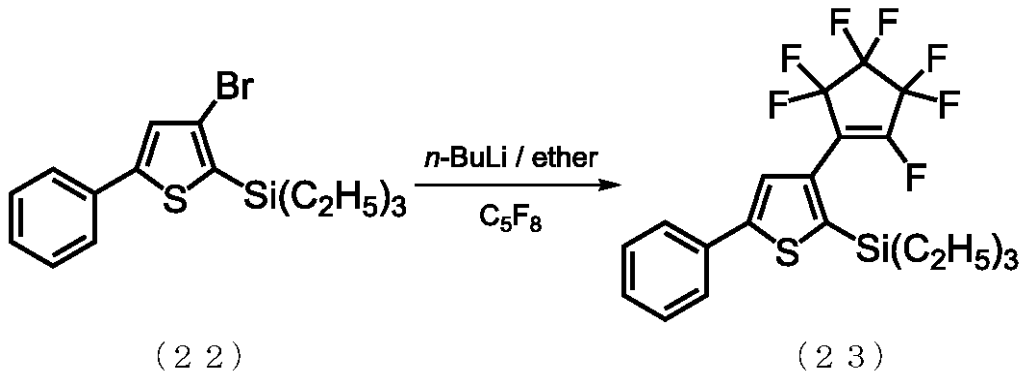
40

【0073】

1 - (2 - トリエチルシリル - 5 - フェニル - 3 - チエニル) ヘプタフルオロシクロペンテン (化合物 (23)) の合成

【0074】

【化17】



10

【0075】

アルゴン雰囲気にした四つ口フラスコに化合物(22)を3.4g(9.6mmol)入れ、無水エーテル30mLに溶かした。-78℃で1.6M n-BuLiヘキサン溶液6.6mL(11mmol)をゆっくり滴下して1.5時間攪拌した後、オクタフルオロシクロペンテン1.9mL(14mmol)を無水エーテルに溶かした溶液を一気に滴下して2時間攪拌した。室温に戻して水でクエンチし、中和してエーテルで抽出、塩析を行い、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過して溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン)で精製した($R_f = 0.75$)。

20

収量3.0g、収率67%

$^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 0.82$ (q, $J = 7.6$ Hz, 6H, CH_2), 0.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 9H, CH_3), $7.30 - 7.43$ (m, 4H, Aromatic), $7.61 - 7.63$ (m, 2H, Aromatic). $^{13}\text{C NMR}$ (75MHz, CDCl_3) $\delta = 4.09, 7.25, 125.05, 126.22, 128.49, 128.68, 129.19, 133.15, 140.56, 150.91$. HR-MS (MALDI) $m/z = 466.1018$ (M^+). Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{F}_7\text{SSi}^+ = 466.1016$.

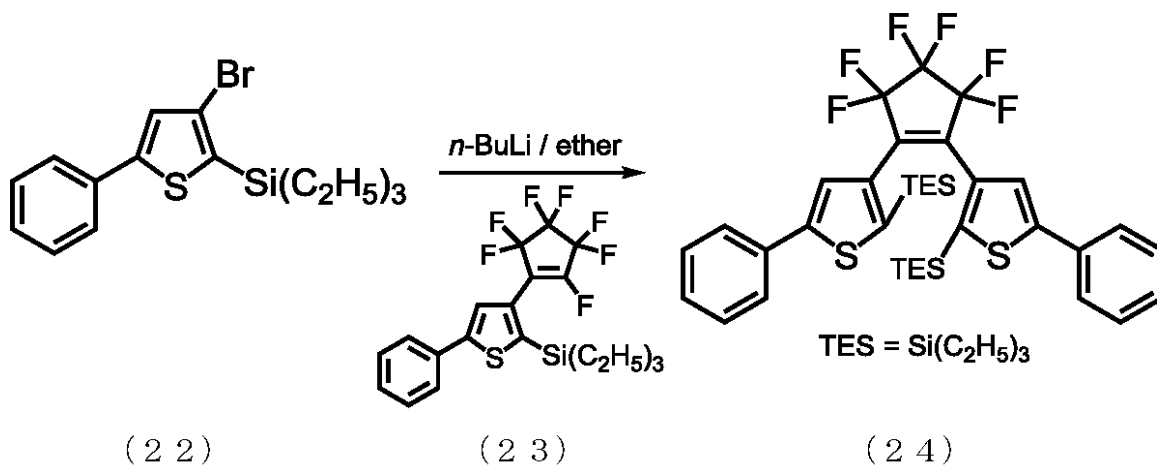
【0076】

1,2-ビス(2-トリエチルシリル-5-フェニル-3-チエニル)ペルフルオロシクロペンテン(化合物(24))の合成

30

【0077】

【化18】



40

【0078】

アルゴン雰囲気にした四つ口フラスコに化合物(22)を980mg(2.8mmol)入れ、無水エーテル10mLに溶かした。-78℃で1.6M n-BuLiヘキサン

50

溶液 1.9 mL (3.1 mmol) をゆっくり滴下して 2 時間 攪拌 した後、化合物 (23) を 1.3 g (2.8 mmol)

無水エーテルに溶かした溶液をゆっくり滴下して 2 時間 攪拌 した。室温に戻して終夜攪拌後、水でクエンチし、中和してエーテルで抽出、塩析を行い、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過して溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン, $R_f = 0.50$) で精製した。その後、再結晶で精製した。

収量 380 mg、収率 19 %

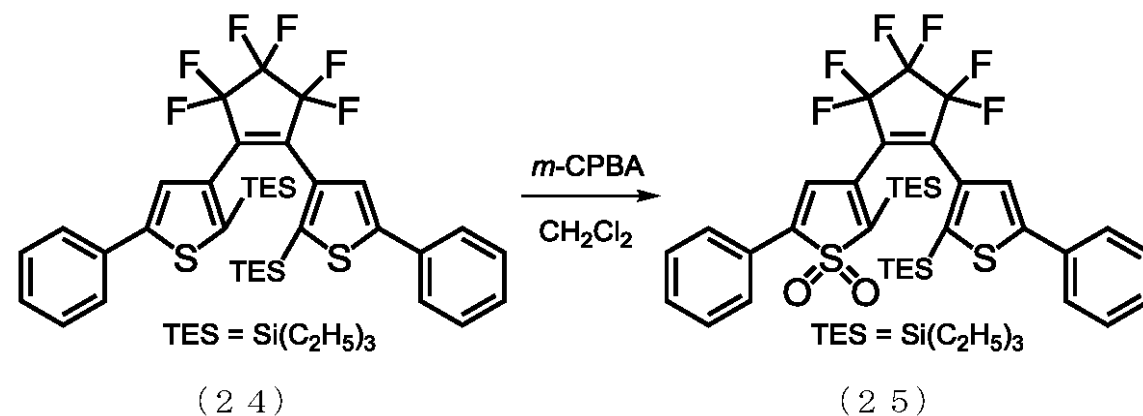
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.53 (q, $J = 7.8$ Hz, 12 H, CH_2), 0.82 (t, $J = 7.8$ Hz, 18 H, CH_3), 7.29 - 7.43 (m, 8 H, Aromatic), 7.56 - 7.59 (m, 4 H, Aromatic). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 3.85, 7.35, 126.16, 126.89, 128.30, 129.15, 133.42, 134.03, 139.53, 150.20. HR-MS (MALDI) m/z = 720.2168 (M^+). Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{S}_2\text{Si}_2^+$ = 720.2165.

【0079】

1 - (2 - トリエチルシリル - 5 - フェニル - 1, 1 - ジオキソド - 3 - チエニル) - 2 - (2 - トリエチルシリル - 5 - フェニル - 3 - チエニル) ペルフルオロシクロペンテン (化合物 (25)) の合成

【0080】

【化19】



【0081】

フラスコに化合物 (24) を 350 mg (0.49 mmol) 入れ、ジクロロメタン 3.0 mL に溶かした。可視光を十分に当ててから m-CPBA (70 wt%) 300 mg (1.2 mmol) を加えて終夜攪拌した。中和してジクロロメタンで抽出、塩析を行い、硫酸マグネシウムで乾燥させた後、ろ過して溶媒を留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン: 酢酸エチル = 9:1, $R_f = 0.35$) で精製した。

その後、HPLC (n-ヘキサン: 酢酸エチル = 98:2) で精製した。

収量 170 mg、収率 48 %

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 0.67 - 0.98 (m, 30 H, CH_2CH_3), 6.76 (s, 1 H, Aromatic), 7.31 - 7.41 (m, 4 H, Aromatic), 7.44 - 7.46 (m, 3 H, Aromatic), 7.53 - 7.57 (m, 2 H, Aromatic), 7.70 - 7.73 (m, 2 H, Aromatic). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ = 2.77, 4.58, 7.08, 7.39, 121.65, 126.28, 126.58, 126.64, 127.07, 128.64, 129.23, 129.46, 131.10, 132.37, 132.88, 137.09, 140.24, 145.12, 147.40, 151.09. HR-MS (MALDI) m/z = 752.2065 (M^+). Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2\text{Si}_2^+$ = 752.2063.

【0082】

(比較例1-9)

特許文献4に記載の方法により、下表1に示される構造を備える比較例1-9のジアリールエテン化合物を合成した。

【0083】

比較例1で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 1.13 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H, CH_3), 1.25 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H, CH_3), 2.72 - 2.95 (m, 2H, CH), 6.79 (s, 1H, Aromatic), 7.15 (s, 1H, Aromatic), 7.30 - 7.47 (m, 6H, Aromatic), 7.53 - 7.57 (m, 2H, Aromatic), 7.65 - 7.71 (m, 2H, Aromatic). HR-MS (FAB) $m/z = 609.1332$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2 = 609.1357$ (M+H).

10

【0084】

比較例2で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 0.88 - 1.89 (m, 20H, CH_2), 2.31 - 2.51 (m, 2H, CH), 6.85 (s, 1H, Aromatic), 7.19 (t, $J = 1.3$ Hz, 1H, Aromatic), 7.29 - 7.49 (m, 4H, Aromatic), 7.53 - 7.57 (m, 2H, Aromatic), 7.68 - 7.72 (m, 2H, Aromatic). HR-MS (FAB) $m/z = 689.1984$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Calcd for $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2 = 689.1983$.

20

【0085】

比較例3で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 0.67 - 1.28 (m, 12H, CH_3), 1.45 - 1.88 (m, 4H, CH_2), 2.39 - 2.60 (m, 2H, CH), 6.86 - 6.89 (m, 1H, Aromatic), 7.18 (s, 1H, Aromatic), 7.30 - 7.49 (m, 6H, Aromatic), 7.55 - 7.60 (m, 2H, Aromatic), 7.69 - 7.73 (m, 2H, Aromatic). HR-MS (FAB) $m/z = 637.1678$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Calcd for $\text{C}_{33}\text{H}_{31}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2 = 637.1670$.

30

【0086】

比較例4で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 0.68 - 1.54 (m, 20H, alkyl), 2.50 - 2.68 (m, 2H, CH), 7.86 - 7.88 (m, 1H, Aromatic), 7.16 - 7.18 (m, 1H, Aromatic), 7.30 - 7.48 (m, 6H, Aromatic), 7.55 - 7.58 (m, 2H, Aromatic), 7.68 - 7.74 (m, 2H, Aromatic). HR-MS (FAB) $m/z = 665.1990$ ($[\text{M} + \text{H}]^+$). Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{O}_2\text{S}_2 = 665.1983$.

【0087】

比較例5で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 0.64 - 0.75 (m, 12H, CH_3), 1.01 - 1.74 (m, 12H, CH_2), 2.24 - 2.47 (m, 2H, CH), 6.93 (s, 1H, Aromatic), 7.21 (t, $J = 1.5$ Hz, 1H, Aromatic), 7.29 - 7.51 (m, 6H, Aromatic), 7.55 - 7.59 (m, 2H, Aromatic), 7.71 - 7.77 (m, 2H, Aromatic).

40

【0088】

比較例6で得られた化合物の ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , TMS) : = 0.63 - 1.61 (m, 28H), 2.34 - 2.56 (m, 2H, CH), 6.91 (s, 1H, Aromatic), 7.2 - 7.5 (m, 7H, Aromatic), 7.5 - 7.6 (m, 2H, Aromatic), 7.7 - 7.8 (m, 2H, Aromatic).

50

t i c) . H R - M S (F A B) m / z = 7 2 0 . 2 5 2 4 (M ⁺) . C a l c d
f o r C ₃₉ H ₄₂ F ₆ O ₂ S ₂ = 7 2 0 . 2 5 3 0 .

【 0 0 8 9 】

比較例 7 で得られた化合物の ¹H NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S) : =
1 . 0 3 - 1 . 5 3 (m , 1 2 H , C H ₃) , 1 . 8 6 - 2 . 1 6 (m , 6 H , C H ₃) ,
2 . 7 3 - 3 . 0 4 (m , 2 H , C H) , 7 . 3 5 - 7 . 5 2 (m , 1 0 H , A r o m a t i c) .

H R - M S (F A B) m / z = 6 3 7 . 1 6 7 2 ([M + H] ⁺) . C a
l c d f o r C ₃₃ H ₃₁ F ₆ O ₂ S ₂ = 6 3 7 . 1 6 7 0 .

【 0 0 9 0 】

比較例 8 で得られた化合物の ¹H NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S) : =
0 . 4 4 - 0 . 9 3 (m , 1 2 H , C H ₃) , 1 . 1 3 - 1 . 8 3 (m , 1 2 H , C H ₂)
, 2 . 1 4 (d , J = 4 . 8 H z , 3 H , C H ₃) , 2 . 2 3 (d , J = 5 . 5 H z , 3
H , C H ₃) , 2 . 2 6 - 2 . 3 5 (m , 1 H , C H) , 2 . 4 3 - 2 . 4 9 (m , 1 H
, C H) , 7 . 3 4 - 7 . 6 1 (m , 1 0 H , A r o m a t i c) .

【 0 0 9 1 】

比較例 9 で得られた化合物の ¹H NMR (3 0 0 M H z , C D C l ₃ , T M S) : =
0 . 6 3 - 0 . 9 0 (m , 1 2 H , C H ₃) , 1 . 1 4 - 1 . 7 4 (m , 1 6 H , C H ₂)
, 2 . 1 4 (d , J = 4 . 9 H z , 3 H , C H ₃) , 2 . 2 3 (d , J = 5 . 3 H z , 3
H , C H ₃) , 2 . 3 6 - 2 . 4 6 (m , 1 H , C H) , 2 . 5 0 - 2 . 5 9 (m , 1 H
, C H) , 7 . 3 2 - 7 . 5 8 (m , 1 0 H , A r o m a t i c) . H R - M S (F A
B) m / z = 7 4 8 . 2 8 3 3 (M ⁺) . C a l c d f o r C ₄₁ H ₄₆ F ₆ O ₂ S ₂ = 7
4 8 . 2 8 4 3 .

【 0 0 9 2 】

試験例 1 : 可視光下での安定性評価

実施例 1 , 2 及び比較例 1 - 9 で得られた各ジアリールエテン化合物 5 m g を、ポリスチレン 5 0 m g と共に、それぞれ、トルエン 1 0 m L に溶解させた。得られた各溶液をシャーレに移し、ろ紙に浸漬し、室温 (2 5) で 2 時間乾燥させた。これを室温及び可視光下で 1 日放置した。その結果、実施例 1 , 2 及び比較例 1 - 9 で得られたジアリールエテン化合物のいずれについても、ろ紙の塗膜部分に変化はなかった。

【 0 0 9 3 】

次に、このろ紙を - 1 0 の低温下に置き、ろ紙の塗膜部分に、紫外光ランプ (アズワン株式会社製、型式 : S L U V - 4) を用いて、紫外光 (波長 3 6 5 n m) を 1 0 秒間照射したところ、いずれのろ紙も紫色に着色した。次に、蛍光灯の可視光下 (紫外光カット) にこれらのろ紙を置き、そのまま - 1 0 で放置すると、比較例 1 - 9 のろ紙では 1 時間以内に消色は認められなかった。一方、実施例 1 , 2 のろ紙では、可視光を照射しない場合の熱退色とほぼ同程度の速度で消色した。この結果から、実施例 1 , 2 及び比較例 1 - 9 で得られたジアリールエテン化合物のいずれを用いた場合についても、低温、可視光下での安定性が確かめられた。

【 0 0 9 4 】

試験例 2 : 1 時間及び 0 . 5 時間半減期温度の測定

実施例 1 , 2 及び比較例 1 - 9 で得られた各ジアリールエテン化合物について、1 0 時間、1 時間、及び 0 . 5 時間半減期温度を測定して、温度センサーへの応用の可能性を検討した。- 1 0 ~ 8 0 において、各ジアリールエテン化合物の n - ヘキサン溶液 (実施例 1 , 2) またはトルエン溶液 (比較例 1 - 9) を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光 (波長 3 6 5 n m) を照射して、その着色を確認した。なお、各ジアリールエテン化合物の濃度は、約 1 0 ⁻⁵ m o l / L である。その温度のまま放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光度計 (日本分光株式会社製、型式 : V - 5 6 0) を用いて、吸収スペクトルを測定し、各温度における速度定数を決定した。その速度定数をもとにして、アレニウスプロットすることにより、速度定数の温度依存性が求まり、1 0 時間半減期温度、1 時間半減期温度、及び 0 . 5 時間半減期温度を決定した。

10

20

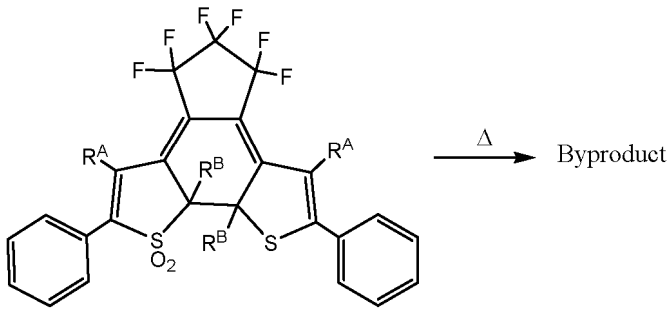
30

40

50

【 0 0 9 5 】

【 化 2 0 】



10

【 0 0 9 6 】

【 表 1 】

	R ^A	R ^B	10時間 半減期温度 (°C)	1時間 半減期温度 (°C)	0.5時間 半減期温度 (°C)
比較例 1	H	CH(CH ₃) ₂	65	84	90
比較例 2	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	60	80	87
比較例 3	H	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	41	59	65
比較例 4	H	CH(CH ₃)C ₃ H ₇	41	60	66
比較例 5	H	CH(C ₂ H ₅)C ₃ H ₇	16	33	38
比較例 6	H	CH(C ₃ H ₇) ₂	13	29	35
比較例 7	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	45	63	69
比較例 8	CH ₃	CH(C ₂ H ₅)C ₃ H ₇	-6	10	16
比較例 9	CH ₃	CH(C ₃ H ₇) ₂	-10	6	11
実施例 1	H	Si(CH ₃) ₃	-36	-21	-16
実施例 2	H	Si(CH ₂ CH ₃) ₃	-47	-35	-32

20

30

【 0 0 9 7 】

表 1 に示される結果から明らかな通り、実施例 1 のジアリールエテン化合物は、10 時間半減期温度が - 3 6 、1 時間半減期温度が - 2 1 、0 . 5 時間半減期温度が - 1 6

と何れも低温であり、例えば 0 以下の低温での温度管理が必要な物品の温度センサーとして、好適に使用できることが分かる。また、実施例 2 のジアリールエテン化合物は、

10 時間半減期温度が - 4 7 、1 時間半減期温度が - 3 5 、0 . 5 時間半減期温度が - 3 2 と何れも低温であり、例えば 0 以下の低温、さらには - 2 0 以下又は - 3 0

以下の低温での温度管理が必要な物品の温度センサーとして、好適に使用できることが分かる。一方、比較例 1 ~ 9 のジアリールエテン化合物は、いずれも 1 時間及び 0 . 5 時間半減期温度が 0 を上回っており、0 以下の低温での温度管理が必要な物品の温度センサーとして使用することは困難であることが分かる。

40

【 0 0 9 8 】

試験例 3 : 温度と退色度合の評価 1

- 2 0 、 - 1 5 、 - 1 0 、 - 5 、 0 、 5 、及び 1 0 の各温度下において、実施例 1 で得られたジアリールエテン化合物の n - ヘキサン溶液 (濃度 : 約 1 0⁻⁵ m o l / L) を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光 (波長 3 6 5 n m) を照射して着色させた。次に、各温度のまま放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計 (日本分光株式会社製、型式 : V - 5 6 0) を用いて、吸収スペクトルを測定した。退色度合 (A / A₀) と時間 (分) との関係を示すグラフを図 2 に示す。

50

【0099】

図2に示される結果から、実施例1で得られたジアリールエテン化合物は、 -10 程度の温度では、退色度合いは緩やかであるが、例えば0 では10分間程度でも大きく退色することが分かる。この結果からも、実施例1で得られたジアリールエテン化合物は、0 以下の低温での温度管理が必要な製品の温度センサーとして、好適に使用できることが分かる。

【0100】

また、 -40 、 -30 、 -20 、及び -10 の各温度下において、実施例2で得られたジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液(濃度:約 10^{-5} mol/L)を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光(波長365nm)を照射して着色させた。次に、各温度のまま放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計(日本分光株式会社製、型式:V-560)を用いて、吸収スペクトルを測定した。退色度合(A/A_0)と時間(分)との関係を示すグラフを図3に示す。

10

【0101】

図3に示される結果から、実施例2で得られたジアリールエテン化合物は、 -40 または -30 程度の温度では、退色度合いは緩やかであるが、例えば -20 では5分間程度でも大きく退色することが分かる。この結果からも、実施例2で得られたジアリールエテン化合物は、0 以下の低温、さらには -20 以下又は -30 以下での温度管理が必要な製品の温度センサーとして、好適に使用できることが分かる。

20

【0102】

試験例4：温度と退色度合の評価2

-40 下において、実施例1で得られたジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液(濃度:約 10^{-5} mol/L)を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光(波長365nm)を照射して着色させた。次に、1つの試料については、 -40 のまま10時間放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計(日本分光株式会社製、型式:V-560)を用いて、吸収スペクトルを測定し、温度 -40 で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(図4の破線)を測定した。もう1つの着色させた試料については、 -40 のまま2時間放置し、次に温度 -20 で1時間放置し、さらに温度 -40 で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(図4の実線)を測定した。

30

【0103】

図4に示される結果から、紫外光で着色した実施例1のジアリールエテン化合物を、 -40 で10時間放置した場合には、徐々に退色するのに対して、10時間のうち、1時間 -20 の環境に置いた場合には、大きく退色し、また、その退色が不可逆であるため、一時的に温度が上昇したことをジアリールエテン化合物の退色(消色)によって把握できることが分かる。

【0104】

また、 -50 下において、実施例2で得られたジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液(濃度:約 10^{-5} mol/L)を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光(波長365nm)を照射して着色させた。次に、1つの試料については、 -50 のまま10時間放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計(日本分光株式会社製、型式:V-560)を用いて、吸収スペクトルを測定し、温度 -50 で10時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(図5の破線)を測定した。もう1つの着色させた試料については、 -50 のまま2時間放置し、次に温度 -40 で1時間放置し、さらに温度 -50 で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(図5の上側の実線)を測定した。また、さらにもう1つの着色させた試料については、 -50 のまま2時間放置し、次に温度 -30 で1時間放置し、さらに温度 -50 で7時間放置した場合の退色度合(A/A_0)と時間の関係(図5の下側の実線)を測定した。

40

【0105】

図5に示される結果から、紫外光で着色した実施例1のジアリールエテン化合物を、 $-$

50

50 で10時間放置した場合には、徐々に退色するのに対して、10時間のうち、1時間 - 40 の環境に置いた場合には、やや退色し、さらに、1時間 - 30 の環境に置いた場合には、大きく退色し、また、その退色が不可逆であるため、一時的に温度が上昇したことをジアリールエテン化合物の退色（消色）によって把握できることが分かる。

【0106】

一方、10 下において、比較例6で得られたジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液（濃度：約 10^{-5} mol/L）を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光（波長365 nm）を照射して着色させた。次に、1つの試料については、10 のまま10時間放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計（日本分光株式会社製、型式：V-560）を用いて、吸収スペクトルを測定し、温度10 で10時間放置した場合の退色度合（ A/A_0 ）と時間の関係（図6の破線）を測定した。もう1つの着色させた試料については、10 のまま2時間放置し、次に温度30 で1時間放置し、さらに温度10 で7時間放置した場合の退色度合（ A/A_0 ）と時間の関係（図6の実線）を測定した。

10

【0107】

図6に示される結果から、紫外光で着色した比較例6のジアリールエテン化合物を、10 で10時間放置した場合には、徐々に退色しており、10時間のうち、1時間30 の環境に置いた場合には、大きく退色し、また、その退色は不可逆であったが、0 以下という低温において、一時的に温度が上昇したことをジアリールエテン化合物の退色（消色）によって把握することはできないことが分かる。

20

【0108】

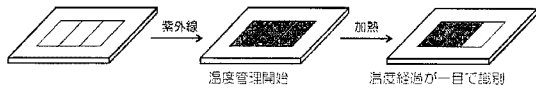
また、-10 下において、比較例9で得られたジアリールエテン化合物のn-ヘキサン溶液（濃度：約 10^{-5} mol/L）を石英セルに入れ、熔封した後、紫外光（波長365 nm）を照射して着色させた。次に、1つの試料については、-10 のまま10時間放置して、経時的にセル中の色の变化を観察し、吸光光度計（日本分光株式会社製、型式：V-560）を用いて、吸収スペクトルを測定し、温度10 で10時間放置した場合の退色度合（ A/A_0 ）と時間の関係（図7の破線）を測定した。もう1つの着色させた試料については、-10 のまま2時間放置し、次に温度10 で1時間放置し、さらに温度-10 で7時間放置した場合の退色度合（ A/A_0 ）と時間の関係（図7の実線）を測定した。

30

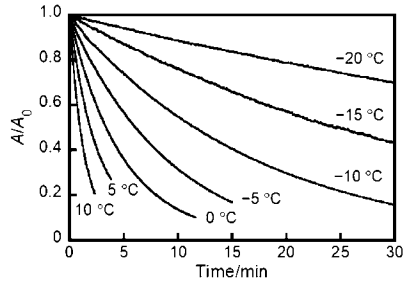
【0109】

図7に示される結果から、紫外光で着色した比較例7のジアリールエテン化合物を、-10 で10時間放置した場合、比較的早く退色しており、10時間のうち、1時間10 の環境に置いた場合には、大きく退色し、また、その退色は不可逆であったが、-10 での退色が早いことから、0 以下という低温において、一時的に温度が上昇したことをジアリールエテン化合物の退色（消色）によって把握することには適していないことが分かる。

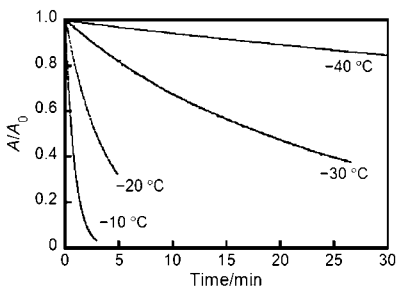
【 図 1 】



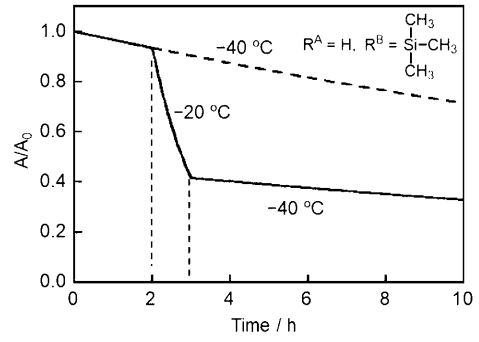
【 図 2 】



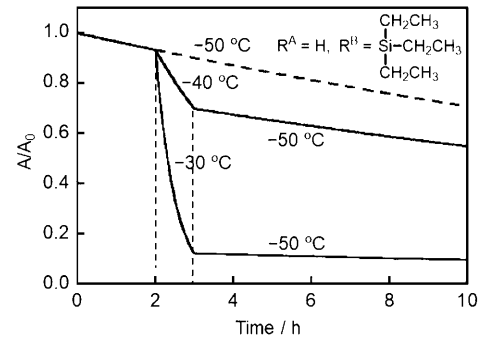
【 図 3 】



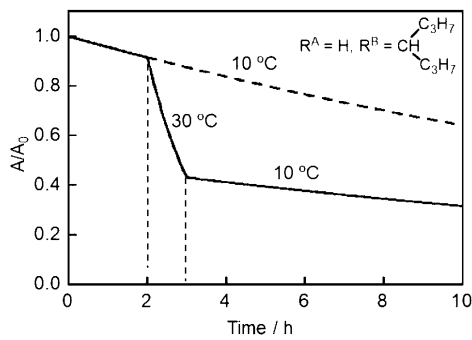
【 図 4 】



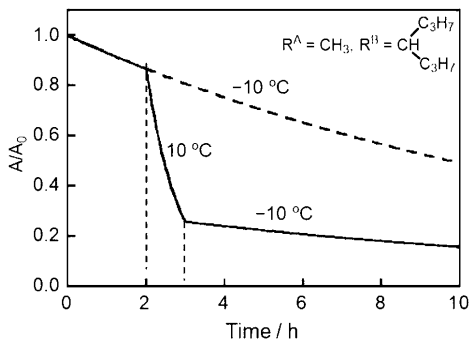
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/030075
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F7/08(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G01K11/06(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F7/08, C09K9/02, G01K11/06, G02B5/23 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPlus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-15552 A (Osaka City University), 30 January 2014 (30.01.2014), (Family: none)	1-8
A	SHOJI, H. et al., Alkyl substituent effects in photochemical and thermal reactions of photochromic thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes, New Journal of Chemistry, 2014, Vol.38, No.3, p.933-41, DOI 10.1039/C3NJ01246H	1-8
A	Seiya KOBATAKE et al., "Hikari Otosei Photochromic Zairyo no Teion Ondo Sensor eno Oyo", Converttech, 2015, vol.43, no.12, pages 82 to 85	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 October 2017 (03.10.17)		Date of mailing of the international search report 24 October 2017 (24.10.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KOBATAKE, S. et al., The irreversible thermo-bleaching function of a photochromic diarylethene having trimethylsilyl groups, <i>New Journal of Chemistry</i> , 2009, Vol.33, No.6, p.1362-7, DOI 10.1039/b822372f	1-8
A	Hiroyuki IMAGAWA et al., "Application to secret display materials of a photochromic diarylethene in polymer matrix", Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring Koen Yokoshu, ISSN: 0285-7626, vol.89th, 2009, no.1, page 612, 1 PB-088	1-8
A	Hiroyuki IMAGAWA et al., "Secret Hyoji Noryoku o Motsu Photochromic Diarylethene no Netsuhanno Kyodo", Annual Meeting on Photochemistry Koen Yoshishu, 2009, page 292	1-8
A	JP 2014-067989 A (Kyushu University), 17 April 2014 (17.04.2014), (Family: none)	1-8
A	JP 6-220048 A (Kanebo, Ltd.), 09 August 1994 (09.08.1994), (Family: none)	1-8
A	TANAKA, K. et al., Photochromic reaction behavior and thermal stability of thiophene -S,S-dioxidized diarylethenes having a benzofuryl group, <i>Tetrahedron</i> , 2016, Vol.72, No.18, p.2364-8, DOI 10.1016/j.tet.2016.03.062, Available online 19 March 2016	1-8
P,X	KITAGAWA, D. et al., Thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes for light-starting irreversible thermosensors that can detect a rise in heat at low temperature, <i>Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices</i> , 2017, Vol.5, No.25, p.6210-5, DOI 10.1039/C7TC01261F	1-8
P,X	Koki TANAKA et al., "Photochromic Diarylethene o Mochiita Hikari Kaishigata Fukagyaku Teion Ondo Sensor", Annual Meeting of the Chemical Society of Japan in Spring Koen Yokoshu, vol. 97th, 03 March 2017 (03.03.2017), 1E7-51	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 0 0 7 5													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/08(2006.01)i, C09K9/02(2006.01)i, G01K11/06(2006.01)i, G02B5/23(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07F7/08, C09K9/02, G01K11/06, G02B5/23															
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2017年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2017年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2017年	日本国実用新案登録公報	1996-2017年	日本国登録実用新案公報	1994-2017年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2017年														
日本国実用新案登録公報	1996-2017年														
日本国登録実用新案公報	1994-2017年														
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII) CAplus/REGISTRY (STN)															
C. 関連すると認められる文献															
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号													
A	JP 2014-15552 A (公立大学法人大阪市立大学) 2014.01.30 (ファミリーなし)	1-8													
A	SHOJI, H. et al., Alkyl substituent effects in photochemical and thermal reactions of photochromic thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes, New Journal of Chemistry, 2014, Vol.38, No.3, p.933-41, DOI 10.1039/C3NJ01246H	1-8													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの														
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 03.10.2017		国際調査報告の発送日 24.10.2017													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 清水 紀子 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P 4669												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 3 0 0 7 5
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	小島誠也ら, 光応答性フォトクロミック材料の低温温度センサーへの応用, コンバーテック, 2015, Vol. 43, No. 12, p. 82-5	1-8
A	KOBATAKE, S. et al., The irreversible thermo-bleaching function of a photochromic diarylethene having trimethylsilyl groups, New Journal of Chemistry, 2009, Vol. 33, No. 6, p. 1362-7, DOI 10.1039/b822372f	1-8
A	今川裕之ら, 高分子媒体中におけるフォトクロミックジアリールエテンのシークレット表示材料への応用, 日本化学会春季年会講演予稿集, ISSN: 0285-7626, Vol. 89th, 2009, No. 1, p. 612, 1 PB-088	1-8
A	今川裕之ら, シークレット表示能力を持つフォトクロミックジアリールエテンの熱反応挙動, 光化学討論会講演要旨集, 2009, p. 292	1-8
A	JP 2014-067989 A (国立大学法人九州大学) 2014. 04. 17 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 6-220048 A (鐘紡株式会社) 1994. 08. 09 (ファミリーなし)	1-8
A	TANAKA, K. et al., Photochromic reaction behavior and thermal stability of thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes having a benzofuryl group, Tetrahedron, 2016, Vol. 72, No. 18, p. 2364-8, DOI 10.1016/j.tet.2016.03.062, Available online 19 March 2016	1-8
P, X	KITAGAWA, D. et al., Thiophene-S,S-dioxidized diarylethenes for light-starting irreversible thermosensors that can detect a rise in heat at low temperature, Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2017, Vol. 5, No. 25, p. 6210-5, DOI 10.1039/C7TC01261F	1-8
P, X	田中浩貴ら, フォトクロミックジアリールエテンを用いた光開始型不可逆低温温度センサー, 日本化学会春季年会講演予稿集, Vol. 97th, 2017. 03. 03, 1E7-51	1-8

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(出願人による申告)平成27年度科学技術振興機構 研究成果展開事業 マッチングプランナー プログラム
産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP02 VQ02 VQ65 VR24 VS02 VS65 VU29 VV03 VW02

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。