

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 2 月 17 日 (17.02.2005)

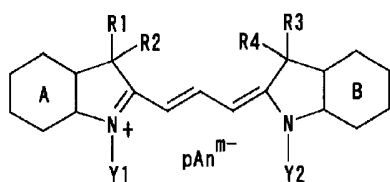
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/014722 A1

- (51) 国際特許分類: **C09B 23/00**, (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 H K N ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/010648
- (22) 国際出願日: 2004 年 7 月 27 日 (27.07.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-289166 2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 亨 (YANO, Toru) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 滋野 浩一 (SHIGENO, Koichi) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 光裕 (OKADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番 3 5 号 旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CYANINE COMPOUNDS, OPTICAL RECORDING MATERIALS AND OPTICAL RECORDING MEDIA

(54) 発明の名称: シアニン化合物、光学記録材料及び光学記録媒体



(I)

each C₁₋₄ alkyl or are united to form a 3- to 6-membered ring; Y1 and Y2 are each independently an organic group having 1 to 30 carbon atoms; An^{m-} is an m-valent anion; m is an integer of 1 or 2; and p is a coefficient keeping the electric charge neutral.

[続葉有]

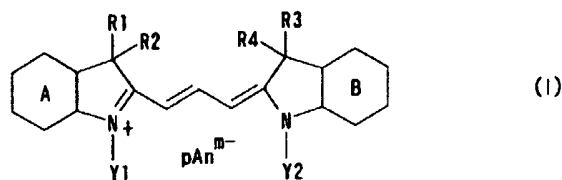


(57) 要約:

【課題】 より光学記録用途に適した熱挙動を示す新規なシアニン化合物、これを含有する光学記録材料及び光学記録媒体を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(I)で表されるシアニン化合物。

【化1】



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環であり、R1～R4は、隣接する2つの基(R1とR2又はR3とR4)或いは全てがベンジル基であり、残りの基が炭素数1～4のアルキル基又は連結して3～6員環を形成する基であり、Y1及びY2は、各々独立に炭素数1～30の有機基であり、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数であり、pは、電荷を中性に保つ係数である。)

明 細 書

シアニン化合物、光学記録材料及び光学記録媒体

技術分野

- [0001] 本発明は、新規なシアニン化合物に関し、詳しくは、光学要素等、特に画像表示装置の光学フィルター用途又はレーザー光による光学記録材料に適した特定の構造を有するシアニン化合物に関するものである。

背景技術

- [0002] 500〜700nmの範囲に強度の大きい吸収を有する化合物、特に極大吸収($\lambda_{\max}$)が550〜620nmにある化合物は、DVD-R等の光学記録媒体の記録層や、液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)、蛍光表示管、電界放射型ディスプレイ等の画像表示装置の光学フィルターの光学要素として用いられている。
- [0003] 上記の光学要素としては、感度が高いインドール環を有するシアニン化合物が数多く検討されている。該シアニン化合物は、特にDVD-Rに代表される光学記録媒体の記録要素として、記録の高速化に対応できるメリットがあるので報告例が多く、下記特許文献1〜4等で報告されている。例えば、下記特許文献1〜3には、インドール骨格3位にアラルキル基を有してもよいシアニン化合物が記載されており、これらのシアニン化合物は本発明のシアニン化合物に類似するものであるが、シアニン系化合物にアラルキル基を導入する方法やその効果については記載されていない。また、これらを含め、従来のシアニン系化合物は、熱分解特性に問題がある。光学記録材料としては、分解温度が低いものが適合するが、下記特許文献1〜4に記載のシアニン系化合物は、この点で十分な特性を有しているものではなかった。

- [0004] 特許文献1:特開平10-278426号公報

特許文献2:特開平11-227331号公報

特許文献3:特開平11-277904号公報

特許文献4:特開2002-52829号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 解決しようとする問題点は、上述したように、特に光学記録媒体の記録要素として有用で高速記録に適した熱分解挙動を示す化合物がこれまで得られていないということである。

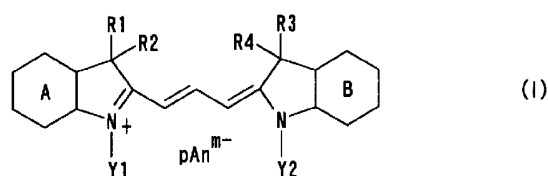
[0006] 従って、本発明の目的は、より光学記録用途に適した熱挙動を示す新規なシアニン化合物、これを含む光学記録材料及び光学記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、高速記録に対応できる感度を実現するには熱分解挙動の適正化及び吸収波長の適正化が有効と考え、検討を重ねた結果、特定の分子構造を有するシアニン系化合物が、上記課題を解決し得ることを知見した。

[0008] 本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、下記一般式(I)で表されるシアニン化合物、基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体の該光学記録層に用いられる、該シアニン化合物を含む光学記録材料、及び、基体上に、光学記録層として該光学記録材料からなる薄膜を形成した光学記録媒体を提供するものである。

[0009] [化1]



(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環であり、R1～R4は、隣接する2つの基(R1とR2又はR3とR4)或いは全てがベンジル基であり、残りの基が炭素数1～4のアルキル基又は連結して3～6員環を形成する基であり、Y1及びY2は、各々独立に炭素数1～30の有機基であり、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数であり、pは、電荷を中性に保つ係数である。)

図面の簡単な説明

[0010] [図1-a]図1-aは、製造例1において得られた化合物No. 10の六フッ化リン塩の¹H-NMRスペクトルを示す。

[図1-b]図1-bは、図1-aの部分拡大図である。

[図2-a]図2-aは、製造例2において得られた化合物No. 12の六フッ化リン塩の¹H-NMRスペクトルを示す。

[図2-b]図2-bは、図2-aの部分拡大図である。

[図2-c]図2-cは、図2-aの部分拡大図である。

[図3-a]図3-aは、製造例3において得られた化合物No. 19の六フッ化リン塩の¹H-NMRスペクトルを示す。

[図3-b]図3-bは、図3-aの部分拡大図である。

[図3-c]図3-cは、図3-aの部分拡大図である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 上記一般式(I)で表される本発明のシアニン系化合物は、特定の部位にベンジル基を有する新規化合物であり、DVD-R用途の光学記録材料に用いられる他のシアニン系化合物よりも分解温度が低く、吸収波長が適正である特徴を有するものである。

[0012] 上記一般式(I)において、環A及び環Bで表される置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環の置換基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル等のアルキル基；フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル等のアリール基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、第二ブトキシ、第三ブトキシ等のアルコキシ基；メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、第二ブチルチオ、第三ブチルチオ等のアルキルチオ基；ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0013] また、R1〜R4で表される基は、R1とR2がベンジル基であるか、R3とR4がベンジル基であるか、R1〜R4の全てがベンジル基である。R1〜R4は、ベンジル基以外の基である場合は、炭素数1〜4のアルキル基、又はR1とR2若しくはR3とR4が連結し

て3〜6員環を形成する基である。該アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル等が挙げられ、該3〜6員環基としては、シクロプロパン-1, 1-ジイル、シクロブタン-1, 1-ジイル、2, 4-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、3, 3-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、シクロペンタン-1, 1-ジイル、シクロヘキサン-1, 1-ジイル、テトラヒドロピラン-4, 4-ジイル、チアン-4, 4-ジイル、ピペリジン-4, 4-ジイル、N-置換ピペリジン-4, 4-ジイル、モルホリン-2, 2-ジイル、モルホリン-3, 3-ジイル、N-置換モルホリン-2, 2-ジイル、N-置換モルホリン-3, 3-ジイル等が挙げられ、そのN-置換基としては、環Aの置換基として例示のものが挙げられる。

- [0014] Y1又はY2で表される炭素数1〜30の有機基としては、特に制限を受けるものではないが、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基;ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、プロペニル、ブテニル、イソブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル、ペンタデセニル、1-フェニルプロペン-3-イル等のアルケニル基;フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアシルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアルキルアリール基;ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基、及びこれらの炭化水素基がエーテル結合、チオエーテル結合で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、

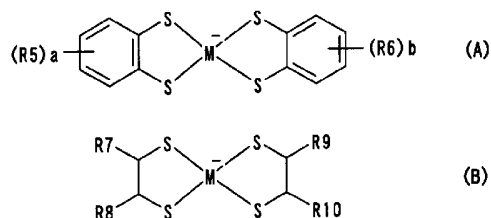
3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチルが挙げられ、更にこれらの基は、アルコキシ基、アルケニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。

[0015] 上記のY1及びY2は、置換基が大きいと本発明のシアニン化合物のモル吸光係数が小さくなり、感度に影響を及ぼす場合があるので、炭素数1〜8の炭化水素基が好ましく、炭素数1〜8のアルキル基がより好ましい。

[0016] また、 An^{m-} で表されるアニオンとしては、例えば、一価のものとして、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リンアニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン等の無機系アニオン；ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン、2-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼンスルホン酸アニオン、2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン等が挙げられ、二価のものとしては、例えば、ベンゼンジスルホン酸アニオン、ナフタレンジスルホン酸アニオン等が挙げられる。また、励起状態にある活性分子を脱励起させる(クエンチングさせる)機能を有するクエンチャーアニオンやシクロペンタジエニル環にカルボキシル基やホスホン酸基、スルホン酸基等のアニオン性基を有するフェロセン、ルテオセン等のメタロセン化合物アニオン等も必要に応じて用いることができる。

[0017] 上記のクエンチャーアニオンとしては、例えば、下記一般式(A)又は(B)で表されるもの、特開昭60-234892号公報、特開平5-43814号公報、特開平6-239028号公報、特開平9-309886号公報、特開平10-45767号公報等に記載されたようなアニオンが挙げられる。

[0018] [化2]

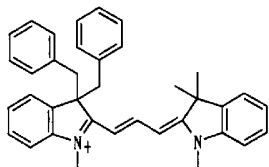


(式中、Mは、ニッケル原子又は銅原子を表し、R 5 及びR 6 は、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 6 ～ 3 0 のアリール基又は $-SO_2-Z$ 基を表し、Z は、アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピペリジノ基又はモルフォリノ基を表し、a 及び b は、各々 0 ～ 4 を表す。また、R 7、R 8、R 9 及びR 1 0 は、各々独立に、アルキル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基又はハロゲン化フェニル基を表す。)

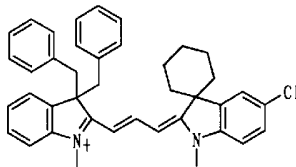
[0019] 前記一般式(I)で表される本発明のシアニン化合物の具体例としては、下記化合物 No. 1～27が挙げられる。なお、以下の例示では、アニオンを省いたシアニン化合物カチオンで示している。

[0020] [化3]

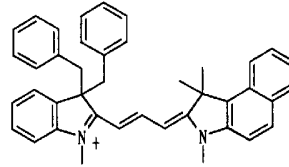
化合物No. 1



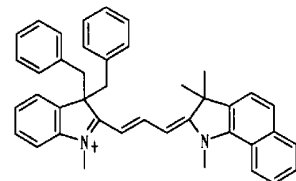
化合物No. 2



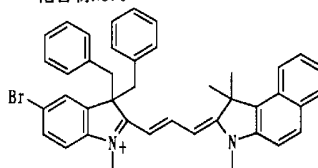
化合物No. 3



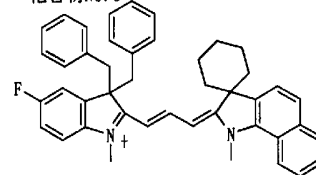
化合物No. 4



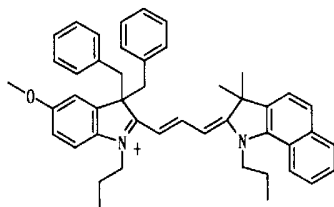
化合物No. 5



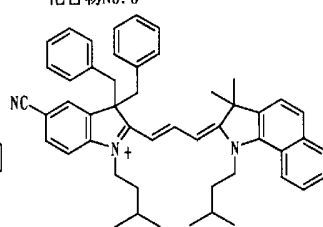
化合物No. 6



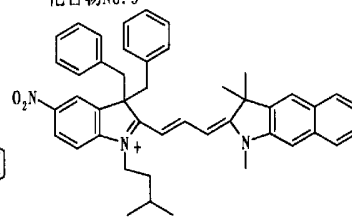
化合物No. 7



化合物No. 8

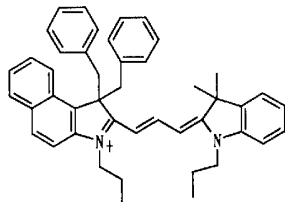


化合物No. 9

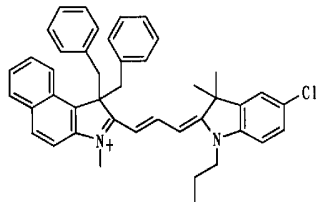


[0021] [化4]

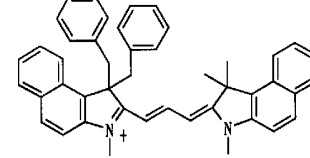
化合物No. 10



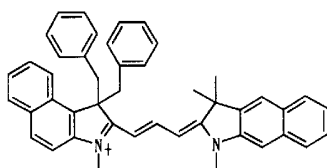
化合物No. 11



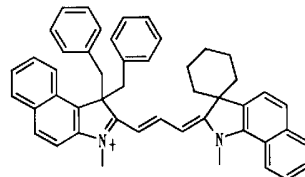
化合物No. 12



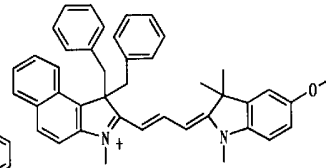
化合物No. 13



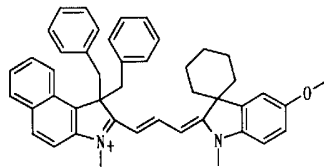
化合物No. 14



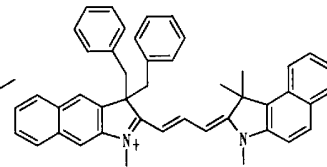
化合物No. 15



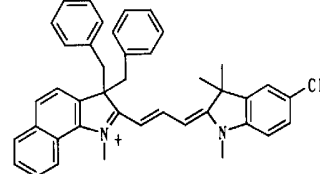
化合物No. 16



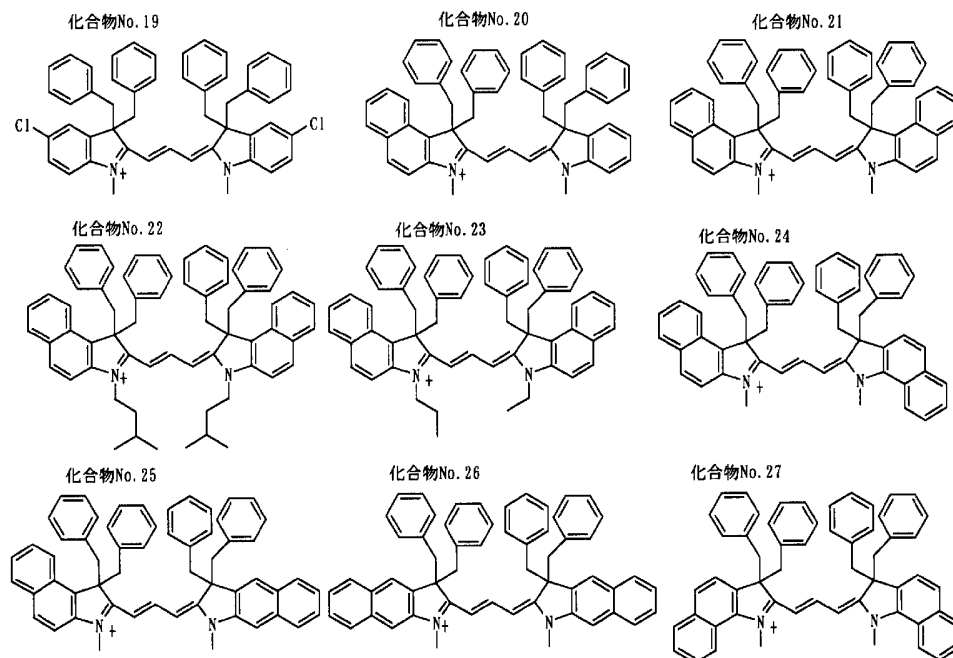
化合物No. 17



化合物No. 18



[0022] [化5]



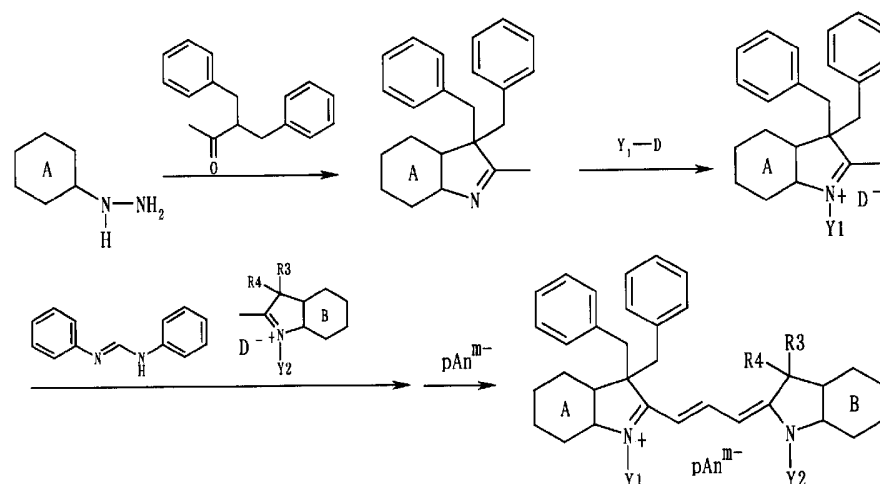
[0023] 上記のシアニン化合物カチオンの中でも、光学記録材料としての熱的挙動が良好であるので、2つのベンジル基が結合するインドール骨格を構成する環（上記一般式(I)における環A及び／又は環B）がナフタレン環のもの（例えば、化合物No. 10～18、20～27）が好ましく、インドール環のe面にベンゼン環が縮合したもの（例えば、化合物No. 10～16、20～25）がより好ましい。これは、2つのベンジル基とベンゾインドール環との立体障害による環構造の歪がより大きくなることに起因すると考察される。

[0024] また、例えば化合物No. 19～27のように、R1からR4の全てがベンジル基であるものは、分子全体の歪が大きくなり、上記と同様の効果が得られる場合があるので好ましい。

[0025] 前記一般式(I)で表される本発明のシアニン化合物は、その製造法によって制限を受けるものではない。該シアニン化合物は、例えば、中間体である2-メチルインドール四級塩誘導体2つをN, N'-ジフェニルアミジン等のブリッジ剤と反応させることで得られる。また、2つの隣接するベンジル基は、中間体である2-メチルインドール四級塩誘導体を得る過程において導入できる。例えば、アリールヒドラジン誘導体を出

発物質にして、1, 1-ジベンジルアセトンによりインドール環を形成するときに導入してもよく、また、アリールヒドラジン誘導体を出発物質にして、4-フェニル-2-ブタノンによりインドール環を形成する時に1つを導入し、もう1つをインドール環にハロゲン化メチルベンゼン誘導体を反応させて導入してもよい。Y1又はY2は、アリールアミン誘導体又はインドール環のNHと反応するY1-D又はY2-D(Dは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基;フェニルスルホニルオキシ、4-メチルフェニルスルホニルオキシ、4-クロロフェニルスルホニルオキシ等のスルホニルオキシ基)により導入できる。本発明のシアニン化合物を得る具体的な方法の一例としては、下記[化6]に示されるルートが挙げられる。

[0026] [化6]



(式中、環A、環B、R3、R4、Y1、Y2、 An^m- 、m及びpは、前記一般式(I)と同様であり、Dは、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、又はスルホニルオキシ基を表す。)

[0027] 本発明のシアニン化合物は、光学要素として機能するものであり、光学記録媒体の光学記録層として特に好適である。本発明のシアニン化合物を含有する光学記録層は、本発明のシアニン化合物を含有する光学記録材料を用いて、基体上に薄膜として形成される。尚、本発明の光学記録材料は、本発明のシアニン化合物そのもの、及び本発明のシアニン化合物と後述する有機溶媒及び／又は各種化合物との混合物を包含する。

- [0028] 光学記録媒体の記録層の形成方法としては、特に制限を受けるものではないが、一般には、メタノール、エタノール等の低級アルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類等の有機溶媒に本発明のシアニン化合物等を溶解した溶液を、基体上にスピコート、スプレー、ディッピング等で塗布する湿式塗布法が用いられる。その他の方法としては、蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。
- [0029] 上記光学記録層の厚さは、通常、0.001〜10 μ であり、好ましくは0.01〜5 μ の範囲が適当である。
- [0030] また、光学記録媒体の光学記録層における本発明のシアニン化合物の含有量は、好ましくは50〜100重量%である。このようなシアニン化合物含有量の光学記録層を形成するために、本発明の光学記録材料は、本発明のシアニン化合物を、本発明の光学記録材料に含まれる固形分基準で50〜100重量%含有するのが好ましい。
- [0031] また、上記光学記録層は、本発明のシアニン化合物のほかに、必要に応じて、本発明のシアニン化合物以外のシアニン系化合物、アゾ系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィン系化合物等の光学記録層に用いられる化合物；ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート等の樹脂類；界面活性剤；帯電防止剤；滑剤；難燃剤；ヒンダードアミン等のラジカル捕捉剤；フェロセン誘導体等のピット形成促進剤；分散剤；酸化防止剤；架橋剤；耐光性付与剤等を含有してもよい。さらに、上記光学記録層は、一重項酸素等のクエンチャーとして芳香族ニトロソ化合物、アミニウム化合物、イミニウム化合物、ビスイミニウム化合物、遷移金属キレート化合物等を含有してもよい。これらの各種化合物は、上記光学記録層において好ましくは0〜50重量%の範囲となる量で使用される。そのためには、本発明の光学記録材料において、これらの各種化合物の含有量は、本発明の光学記録材料に含まれる固形分基準

で0〜50重量%とするのが好ましい。

[0032] このような光学記録層を設層する上記基体の材質は、書き込み(記録)光及び読み出し(再生)光に対して実質的に透明なものであれば特に制限はなく、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等の樹脂、ガラス等が用いられる。また、その形状は、用途に応じ、テープ、ドラム、ベルト、ディスク等の任意の形状のものが使用できる。

[0033] また、上記光学記録層上に、金、銀、アルミニウム、銅等を用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により反射膜を形成することもできるし、アクリル樹脂、紫外線硬化性樹脂等による保護層を形成することもできる。

[0034] 本発明の光学記録材料は、記録、再生に半導体レーザを用いる光学記録媒体に好適であり、特に高速記録タイプのDVD-R等の光ディスクに好適である。

実施例

[0035] 以下、製造例、評価例、実施例及び比較例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例等によって何ら制限を受けるものではない。

[0036] [製造例1]化合物No. 10の六フッ化リン塩の製造
(インドール誘導体の合成)

反応フラスコにナフチルヒドラジン158.2g、1,1-ジベンジルアセトン286.0g、エタノール542gを仕込み、70℃1時間攪拌した。これに70℃で35重量%塩酸水125gを滴下し、80℃1時間反応させた。室温まで冷却した後にトルエン200gを加え、これを水300gで3回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。この溶液を脱溶媒して得た残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、茶色液体であるベンジル基を有するインドール誘導体を40.0g(収率11.1%)で得た。

[0037] (中間体の合成)

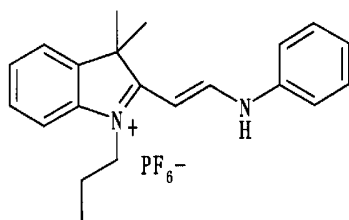
反応フラスコに上記で得たインドール誘導体18.7g、1-ヨウ化プロパン12.8g、プロパノール39.9gを仕込み、100℃12時間反応させた。その後脱溶媒して得た残渣を5.4gのエタノールに加熱溶解させ、この溶液に酢酸ブチルを27g加えて晶析を行った。結晶を濾取し、80℃2時間真空乾燥を行い黄色結晶である中間体を4.9g(収率18.4%)で得た。

[0038] (シアニン化合物の合成)

反応フラスコに上記で得た中間体2. 71g、下記式で表される中間体A2. 47g、無水酢酸1. 56g、ピリジン8. 05gを仕込み、65℃4時間反応させた。これにクロロホルム30gを加え、水30gで洗浄した後、六フッ化リンカリウム4. 2gを水20gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。これに六フッ化リンカリウム2. 8gを水15gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去し、さらに六フッ化リンカリウム1. 4gを水15gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。得られた有機相について水15gで三回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行い、脱溶媒をして油状物を得た。これを加熱して、メタノール40gを還流させながら滴下した。系の温度を25℃に下げ、析出した結晶を濾取し、メタノールで洗浄してから、120℃2時間真空乾燥を行い、目的物である紫色結晶2. 5g(収率64. 6%)を得た。得られた結晶について分析を行ったところ、この結晶は目的物である化合物No. 10の六フッ化リン塩と同定された。分析結果を以下に示す。

[0039] [化7]

中間体 A



[0040] 分析結果

- ・光学特性(クロロホルム、 2.326×10^{-6} モル/リットル)
 $\lambda_{\max}; 589\text{nm}$ 、 $\epsilon; 1.26 \times 10^5$
- ・融点(窒素中10℃/分昇温でのDSC測定による吸熱ピークトップ温度)
 249°C
- ・分子量(TOF-マスペクトル分析)
 760.9
- ・ $^1\text{H-NMR}$ (溶媒:DMSO)

図1-a及び図1-bに¹H-NMRスペクトルを示す。

[0041] [製造例2]化合物No. 12の六フッ化リン塩の製造
(中間体の合成)

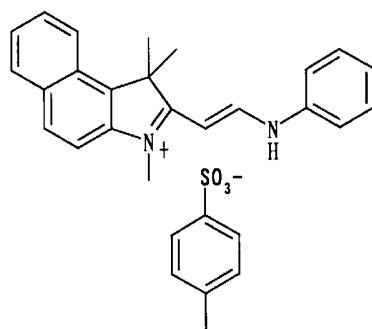
オートクレーブに上記製造例1で得たインドール誘導体18.7g、ヨウ化メチル10.7g、メタノール38gを仕込み、100℃12時間反応させた。この後脱溶媒して得た残渣を5.0gのエタノールに加熱溶解させ、この溶液に酢酸ブチルを50g加えて晶析を行った。結晶を濾取し、80℃2時間真空乾燥を行い黄色結晶である中間体を5.5g(収率21.9%)で得た。

[0042] (シアニン化合物の合成)

反応フラスコに上記で得た中間体2.52g、下記式で表される中間体B2.49g、無水酢酸1.53g、ピリジン7.91gを仕込み、50℃4時間反応させた。これにクロロホルム16g、六フッ化リンカリウム1.65gを水20gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。これに六フッ化リンカリウム0.7gを水15gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去し、さらに六フッ化リンカリウム0.7gを水15gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。得られた有機相について水15gで三回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行い、脱溶媒をして油状物を得た。これを加熱して、メタノール15gを還流させながら滴下した。系の温度を25℃に下げ、析出した結晶を濾取し、メタノールで洗浄してから、120℃2時間真空乾燥を行い、目的物である紫色結晶1.2g(収率31.8%)を得た。得られた結晶について分析を行ったところ、この結晶は目的物である化合物No. 12の六フッ化リン塩と同定された。分析結果を以下に示す。

[0043] [化8]

中間体 B



[0044] 分析結果

・光学特性(クロロホルム、 3.418×10^{-6} モル／リットル)

$\lambda_{\max}$; 607nm、 ϵ ; 1.19×10^5

・融点(窒素中10℃／分昇温でのDSC測定による吸熱ピークトップ温度)

231℃

・分子量(TOF-マスペクトル分析)

754.8

・ ^1H -NMR(溶媒:重クロロホルム)

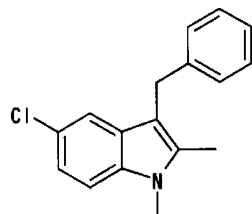
図2-a～2-cに ^1H -NMRスペクトルを示す。

[0045] [製造例3]化合物No. 19の六フッ化リン塩の製造

(中間体の合成)

反応フラスコにN-メチル-N-(4-クロロフェニル)ヒドラジンと4-フェニルブタン-2-オンを縮合させて得た下記式の出発物質16.2g、ベンジルブロマイド13.4g、エタノール26.5gを仕込み、75℃14時間反応させた。これに酢酸エチル60gを加え、30分還流した。析出した結晶を濾取し、酢酸エチルで洗浄後、80℃2時間真空乾燥を行い、白色結晶の中間体を19.0g(収率71.8%)で得た。

[0046] [化9]



[0047] (シアニン化合物の合成)

反応フラスコに上記で得た中間体6. 92g、N, N'-ジフェニルアミジン1. 54g、無水酢酸2. 40g、ピリジン12. 42gを仕込み、78℃4時間反応させた。これにクロロホルム25gと六フッ化リンカリウム4. 33gを水50gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。これに六フッ化リンカリウム2. 10gを水25gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去し、さらに六フッ化リンカリウム1. 1gを水25gに溶かした溶液を加え、室温で30分攪拌し、水相を除去した。得られた有機相について水30gで三回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥を行い、脱溶媒をして油状物を得た。これを加熱して、メタノール14gを還流させながら滴下した。系の温度を25℃に下げて結晶を濾取した。得られた結晶をメタノールで洗浄してから、120℃2時間真空乾燥を行い、目的物である緑色結晶2. 2g(収率32. 1%)を得た。得られた結晶について分析を行ったところ、この結晶は目的物である化合物No. 19の六フッ化リン塩と同定された。分析結果を以下に示す。

[0048] 分析結果

- ・光学特性(クロロホルム、 3.820×10^{-6} モル/リットル)

$$\lambda_{\max}; 585\text{nm}, \epsilon; 1.56 \times 10^5$$

- ・融点(窒素中10℃/分昇温でのDSC測定による吸熱ピークトップ温度)

244℃

- ・分子量(TOF-マスマススペクトル分析)

875. 8

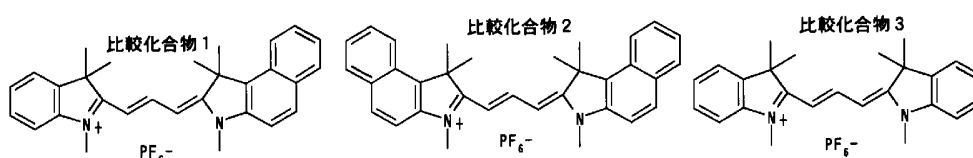
- ・ ^1H -NMR(溶媒:DMSO)

図3-a～3-cに ^1H -NMRスペクトルを示す。

[0049] [評価例]

上記製造例1〜3それぞれで得られたシアニン化合物及び以下に示す比較化合物1〜3について、窒素気流中の示差熱分析を行い熱分解温度を評価した。熱分解温度は、窒素中10°C/分昇温条件によるDTAの発熱のピークトップ温度で評価した。結果を表1に示す。

[0050] [化10]



[0051] [表1]

	シアニン化合物カチオン	シアニン化合物アニオン	熱分解温度(°C)
製造例 1	化合物 No.10	PF ₆ ⁻	247.9
製造例 2	化合物 No.12	PF ₆ ⁻	233.5
製造例 3	化合物 No.19	PF ₆ ⁻	245.5
—	比較化合物 1	PF ₆ ⁻	282.5
—	比較化合物 2	PF ₆ ⁻	292.0
—	比較化合物 3	PF ₆ ⁻	300.0

[0052] 上記表1の結果より、本発明のシアニン化合物は、熱分解温度が低いことが確認できた。このことは、本発明のシアニン化合物は、光学記録材料として高速記録に適することを示すものである。

[0053] [実施例1〜3] 光学記録媒体の製造及び評価

チタンキレート化合物(T-50: 日本曹達社製)を塗布、加水分解して下地層(0.01 μ)を設けた直径12cmのポリカーボネートディスク基板上に、上記製造例1〜3で得られたシアニン化合物それぞれを、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール溶液(濃度2重量%)によるスピンコーティング法にて塗布して、厚さ100nmの光学記録層を形成し光学記録媒体を得た。これらの光学記録媒体について、透過光UVスペクトル

と入射角5°の反射光UVスペクトルの測定を行った。結果を表2に記す。

透過光スペクトルは、光学記録媒体の記録特性と関連がある。各光学記録媒体の $\lambda_{\max}$ の強度を1として、これに対する相対強度の値が0.15より小さいと記録特性が悪化し、0.50を超えると記録層の耐光性が悪くなり、記録の保存安定性が悪くなる。従って、記録光の波長に対して、相対強度が、0.15〜0.50を示すものが適正である。また、反射光スペクトルは、光学記録媒体の再生特性と関連がある。再生モードでは、レーザ光を光学記録媒体に反射させた反射光について、レーザ波長の光量の差で記録の有無を検出するので、反射光の吸収スペクトルの極大が、使用される再生光の波長に近いものほど好ましい。

[0054] [表2]

	シアニン化合物	透過光 $\lambda_{\max}$ (nm)	透過光 nm (相対強度)	反射光 $\lambda_{\max}$ (nm)
実施例 1	化合物 No.10 PF ₆ ⁻ 塩 (製造例 1)	604	635nm(0.202)	625
実施例 2	化合物 No.12 PF ₆ ⁻ 塩 (製造例 2)	618.5	650nm(0.289), 660nm(0.182)	646
実施例 3	化合物 No.19 PF ₆ ⁻ 塩 (製造例 3)	595	620nm(0.373), 635nm(0.161)	621

[0055] 上記表2から、本発明のシアニン化合物を用いて基板上に光学記録層が形成された光学記録媒体は、DVD-Rの規格である620、635nm、650nm、660nmのレーザ光に対して好適であることが確認できた。

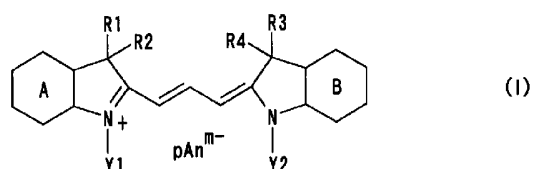
産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、光学記録用途に適した新規なシアニン化合物、これを含有する光学記録材料及び光学記録媒体を提供することができる。

請求の範囲

[1] 下記一般式(I)で表されるシアニン化合物。

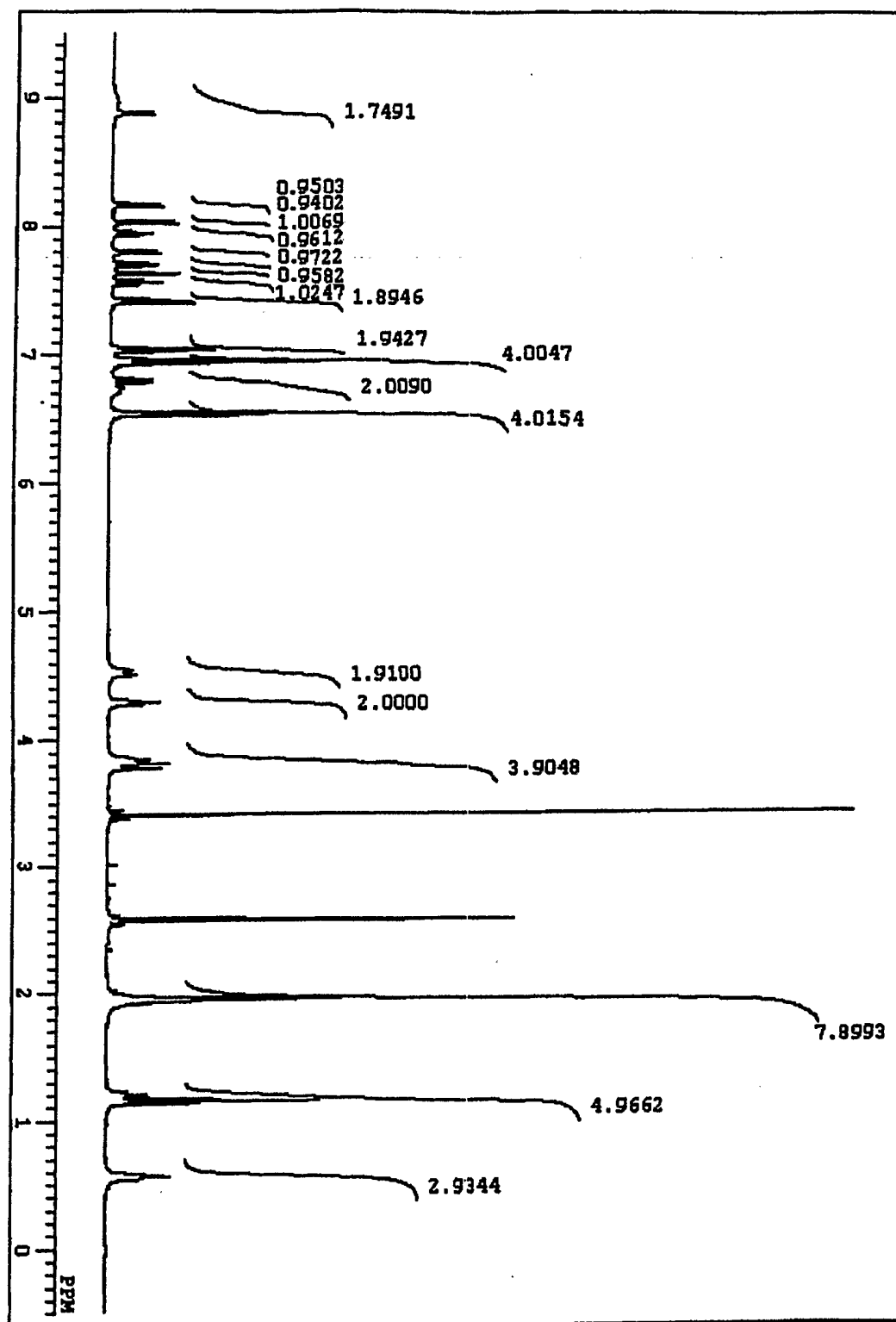
[化1]



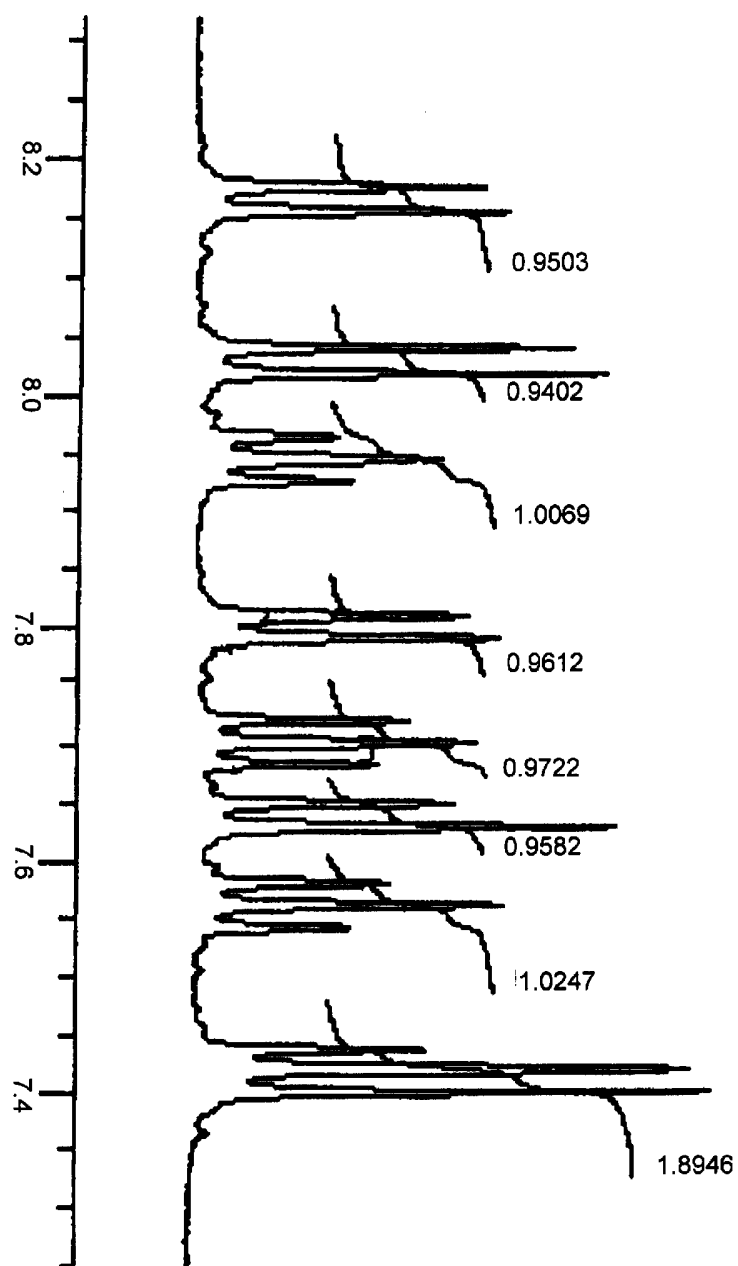
(式中、環A及び環Bは、置換基を有してもよいベンゼン環又はナフタレン環であり、R1～R4は、隣接する2つの基(R1とR2又はR3とR4)或いは全てがベンジル基であり、残りの基が炭素数1～4のアルキル基又は連結して3～6員環を形成する基であり、Y1及びY2は、各々独立に炭素数1～30の有機基であり、An^{m-}は、m価のアニオンを表し、mは、1又は2の整数であり、pは、電荷を中性に保つ係数である。)

- [2] 上記一般式(I)のR1～R4の全てが、ベンジル基である請求項の範囲第1項記載のシアニン化合物。
- [3] 上記一般式(I)の環A及び環Bにおいて、隣接する2つのベンジル基が結合した複素環を構成する環A及び／又は環Bが、ナフタレン環である請求項の範囲第1項記載のシアニン化合物。
- [4] 基体上に光学記録層が形成された光学記録媒体の光学記録層に用いられる、請求項の範囲第1項記載のシアニン化合物を含有してなる光学記録材料。
- [5] 基体上に、光学記録層として請求項の範囲第1項記載の光学記録材料からなる薄膜を形成した光学記録媒体。

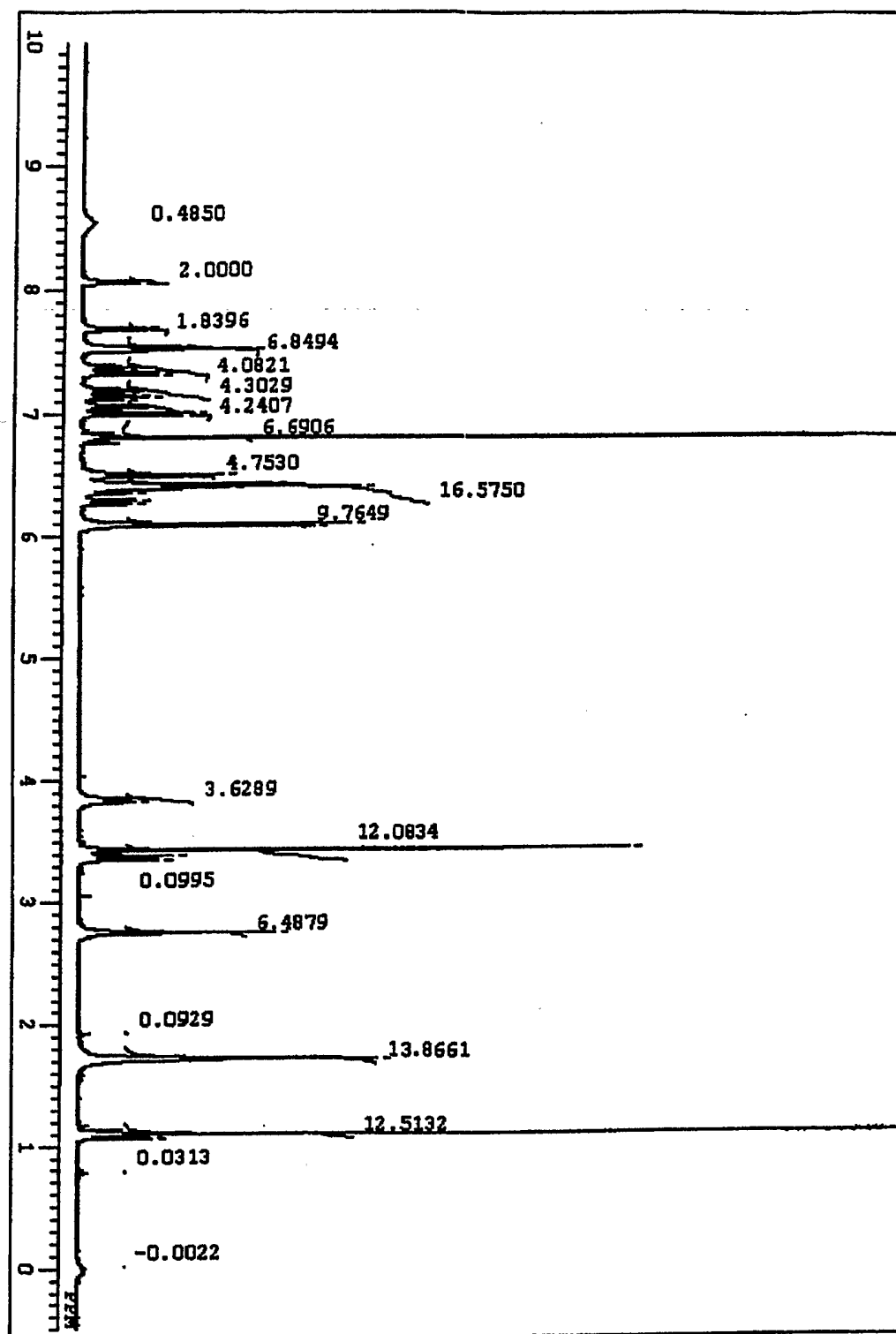
[図1-a]



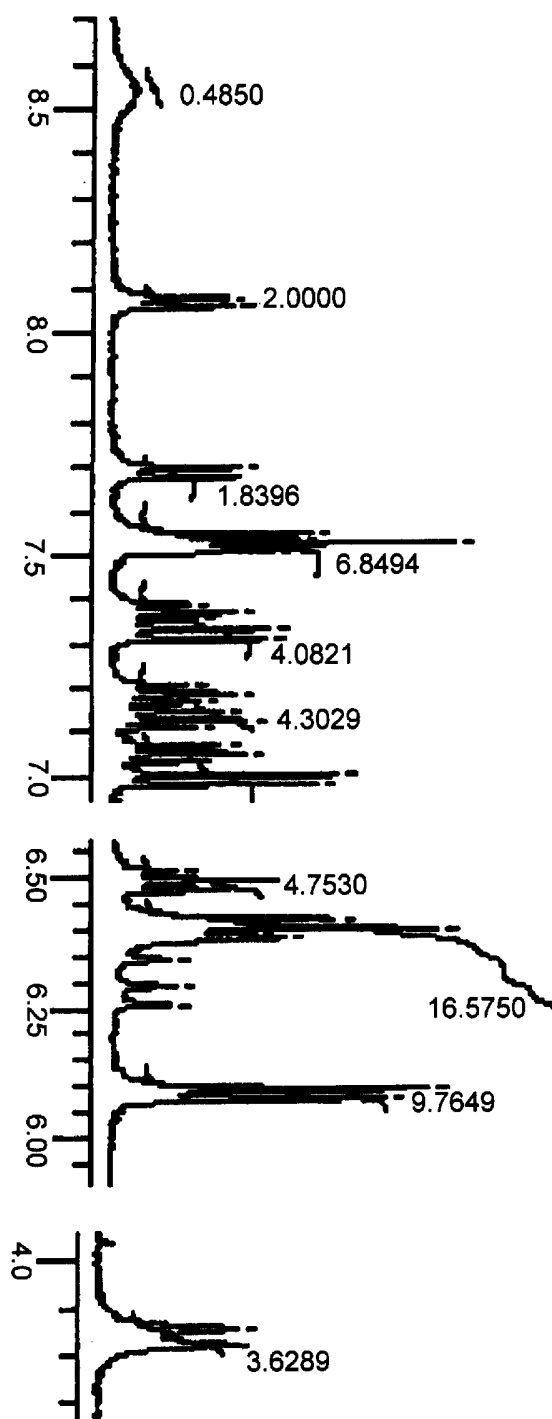
[図1-b]



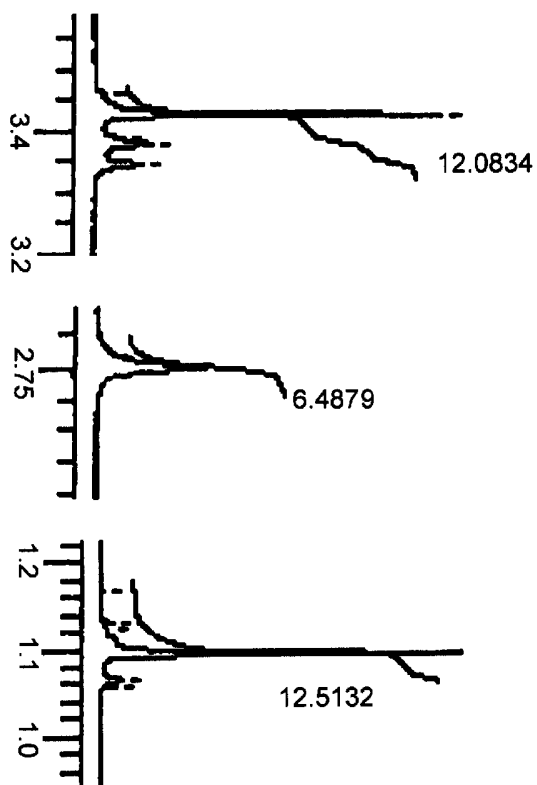
[図2-a]



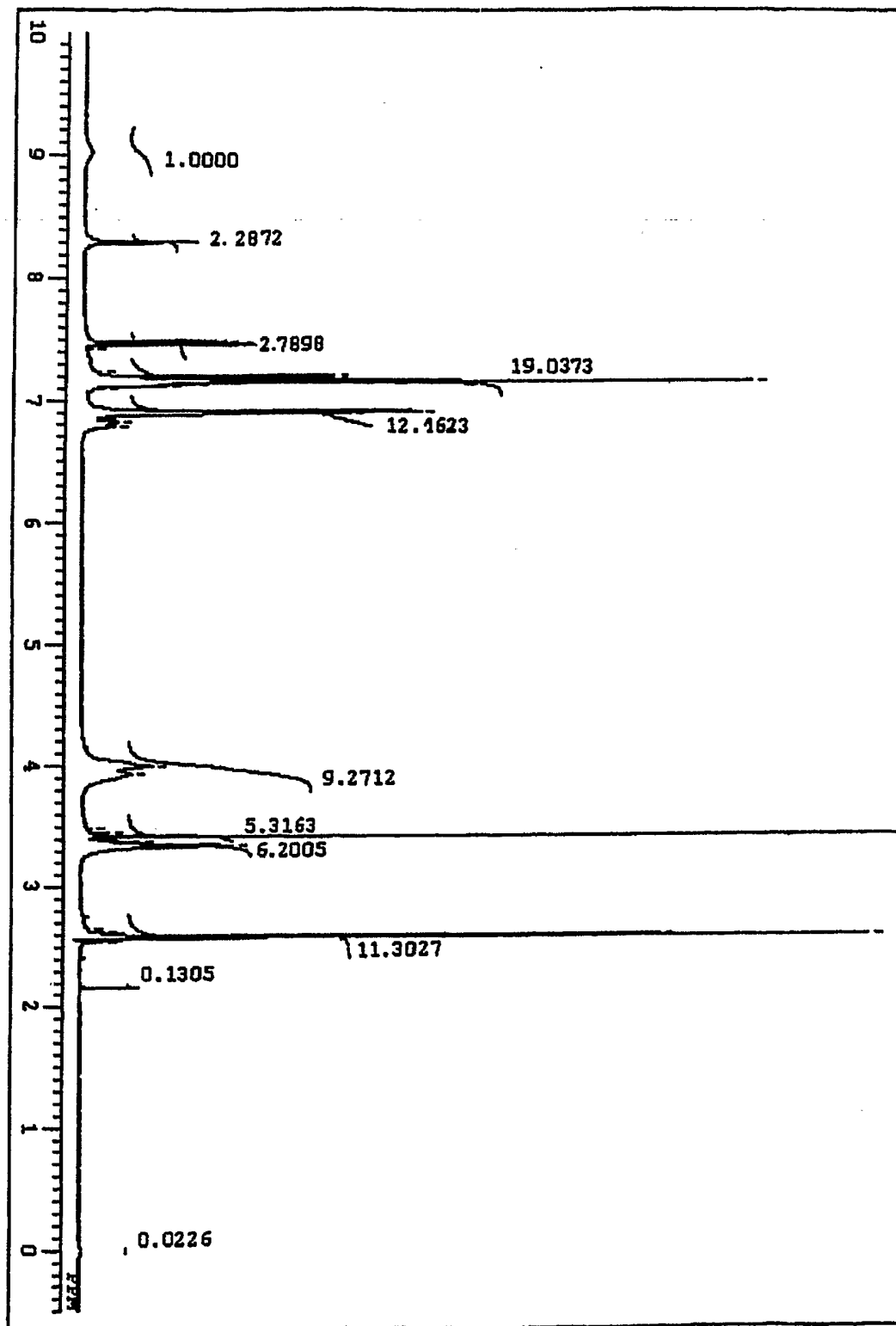
[図2-b]



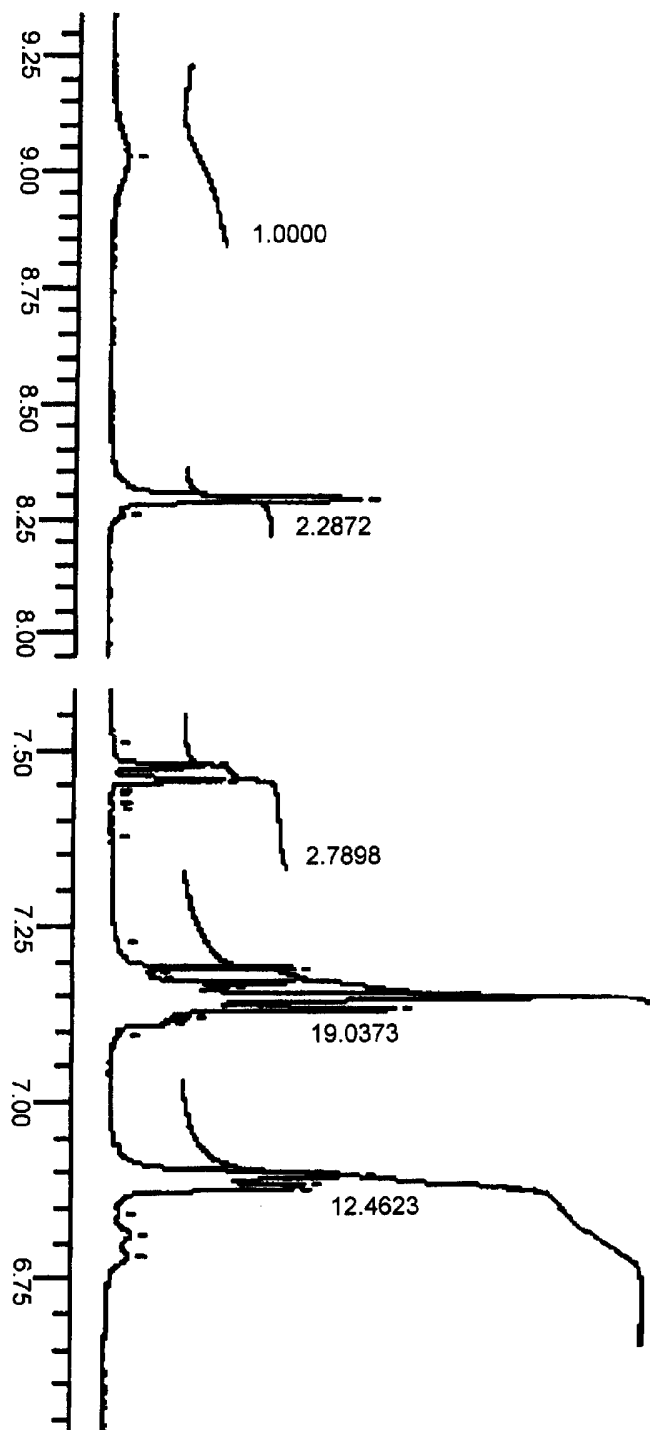
[図2-c]



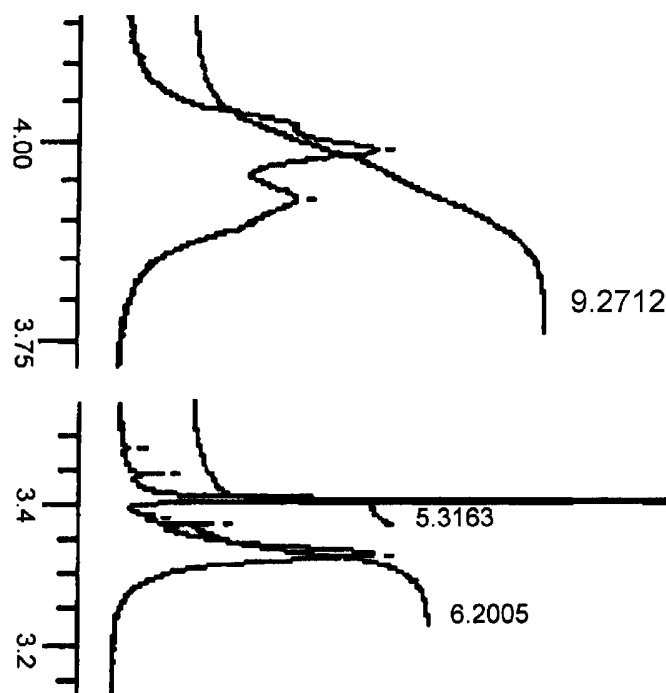
[図3-a]



[図3-b]



[図3-c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09B23/00, C07D209/60, B41M5/26, G11B7/24

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)

Int.Cl.⁷ C09B23/00, C07D209/60, B41M5/26, G11B7/24

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

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

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-231359 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 August, 2003 (19.08.03), Claims & CN 1438639 A & KR 2003068414 A	1-5
A	JP 58-21746 A (Canon Inc.), 08 February, 1983 (08.02.83), (Family: none)	1-5
P, A	JP 2003-335061 A (Asahi Denka Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 November, 2003 (25.11.03), Page 7 (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 October, 2004 (07.10.04)

Date of mailing of the international search report

26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C09B23/00, C07D209/60, B41M5/26, G11B7/24

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. 7 C09B23/00, C07D209/60, B41M5/26, G11B7/24

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

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

CAPLUS (STN), CAOLD (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-231359 A(旭電化工業株式会社), 2003.08.19, 特許請求の範囲 & CN 1438639 A & KR 2003068414 A	1-5
A	JP 58-21746 A(キャノン株式会社), 1983.02.08 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2003-335061 A(旭電化工業株式会社), 2003.11.25, 第7頁 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443