

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-520782

(P2008-520782A)

(43) 公表日 平成20年6月19日 (2008.6.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 57/10 (2006.01)	C 0 9 B 57/10	2 H 1 1 1
C 0 9 B 57/00 (2006.01)	C 0 9 B 57/00 C S P Z	4 H 0 5 6
B 4 1 M 5/26 (2006.01)	B 4 1 M 5/26 Y	5 D 0 2 9
G 1 1 B 7/244 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 1 6	
G 1 1 B 7/24 (2006.01)	G 1 1 B 7/24 5 2 2 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2007-541909 (P2007-541909)	(71) 出願人	596081005
(86) (22) 出願日	平成17年11月4日 (2005.11.4)		クラリアント・インターナショナル・リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成19年7月10日 (2007.7.10)		スイス国、ツエーハー 4 1 3 2 ・ ムツテンツ、ロータウスシュトラセ・ 6 1
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/055742	(74) 代理人	100062007
(87) 国際公開番号	W02006/053834		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開日	平成18年5月26日 (2006.5.26)	(74) 代理人	100114188
(31) 優先権主張番号	04027630.5		弁理士 小野 誠
(32) 優先日	平成16年11月22日 (2004.11.22)	(74) 代理人	100140523
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 渡邊 千尋
		(74) 代理人	100119253
			弁理士 金山 賢教
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 一置換スクアリン酸金属錯体色素および光データ記録のための光学層におけるこれらの使用

(57) 【要約】

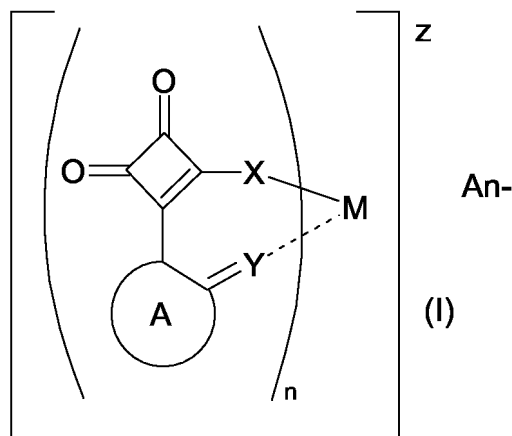
本発明は、新規の一置換スクアリン酸金属錯体色素および光データ記録、好ましくは 450 nm までの波長を有するレーザーを使用する光データ記録のための光学層におけるこれらの使用に関する。本発明は、更に、青いレーザーの放射線を用いて情報を記録および再生することができ、光学層中に一置換スクアリン酸金属錯体色素を使用する、WORM (write once read many) タイプの光記録媒体に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の色素化合物またはこの互変異性形態の 1 つ

【化 1】



10

[式中、

X は、脱プロトン化されたヒドロキシ (- OH)、チオール (- SH) またはアミン (NHR_1) を表し、ここで、 R_1 は、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル (置換されていないか、ヒドロキシ (- OH)、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール、ハロゲン、 $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールである。) で置換されている。)、ベンジルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールを表し、

20

Y は、酸素、硫黄またはイミノ窒素 $\text{N}-\text{R}_2$ を表し、ここで、 R_2 は、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル (置換されていないか、ヒドロキシ (- OH)、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール、ハロゲン、 $-\text{NR}'\text{R}''$ (R' および R'' は、独立して、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールである。) で置換されている。)、ベンジルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールを表し、

z は、 - 2 から + 2 までの電荷を表し、

An^- は、例えばヨウ素、フッ素、臭素、塩素、過塩素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、テトラフェニルホウ酸などの無機アニオンまたは例えばジシアノアミド ($\text{N}(\text{CN})_2$) またはトリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) などの有機アニオンから選択される対アニオンを表し；あるいは An^- は、アニオン性アゾ金属錯体であってもよく、

30

M は、金属イオンを表し、

A は、5 員または 6 員の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、これは、更に置換されるか、アニールされていてもよく、

n は、1 から 4 までの整数を表す。] 。

【請求項 2】

X が、脱プロトン化されたヒドロキシ (- OH) またはチオール (- SH) を表し、

40

Y が、酸素または硫黄を表し、

z が、0 から + 1 までの電荷を表し、

An^- が、例えば塩素、過塩素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、テトラフェニルホウ酸などの無機アニオンまたは例えばジシアノアミド ($\text{N}(\text{CN})_2$) またはトリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$) などの有機アニオンから選択される対アニオンを表し；あるいは

An^- が、アニオン性アゾ金属錯体であってもよく、

M が、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sc、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd

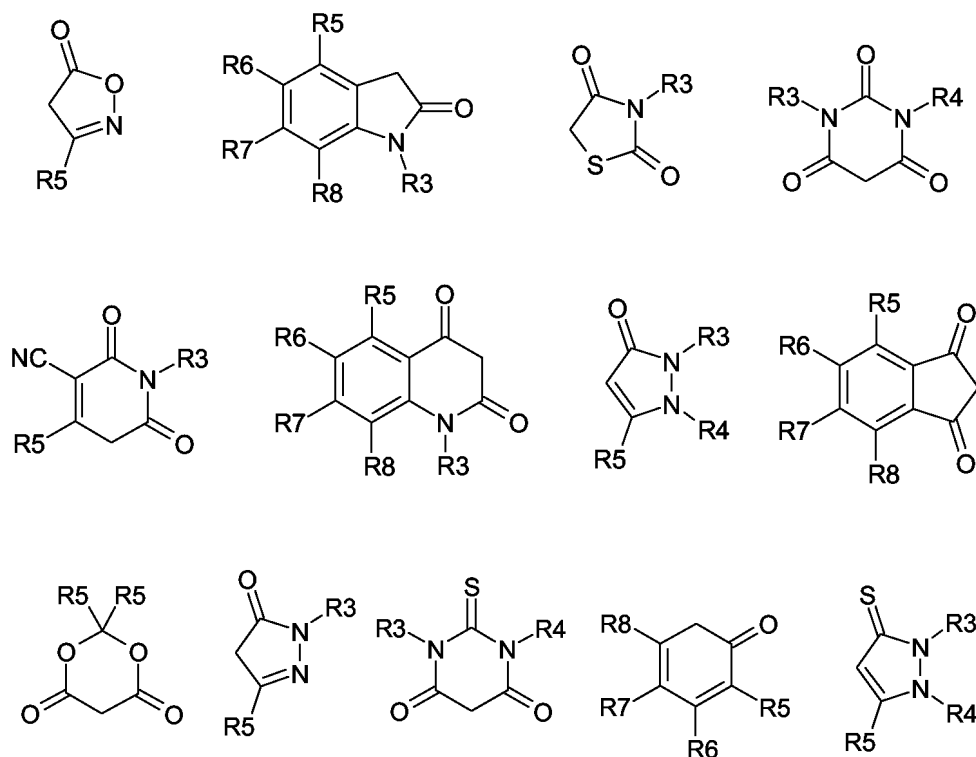
50

、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選択される金属イオンを表し、

nが、1から4までの整数を表し、

Aが、次の群：

【化2】



10

20

[式中、

R₃およびR₄は、互いに独立して、水素、C₁～8アルキル（アルキルは、置換されていなくても、C₁～8アルキル、ヒドロキシ（-OH）、C₆～12アリールまたは-
NR₉R₁₀（R₉およびR₁₀は、独立して、水素、C₁～8アルキルまたはC₆～12アリールである。）によって置換されていてもよい。）；

30

CX₃（Xは塩素、フッ素、臭素であり得る。）；

C₆～12アリール（置換されていないか、C₁～8アルキル、ヒドロキシ（-OH）、ニトロ（NO₂）、シアノ（-CN）、ハロゲン、C₆～12アリール、-NR₉R₁₀（R₉およびR₁₀は、独立して、水素、C₁～8アルキルまたはC₆～12アリールである。）またはC₁～8アルコキシ（-OR）によって置換されている。）を表し、

R₅からR₈は、互いに独立して、水素、シアノ（-CN）、ハロゲン、ニトロ（NO₂）、ヒドロキシ、直線状または分枝状C₁～8アルコキシ（-OR）（アルキル（R）は、置換されていなくても、C₁～8アルキル、ヒドロキシ（-OH）、C₆～12アリール、-NR₉R₁₀（R₉およびR₁₀は、独立して、水素、C₁～8アルキルまたはC₆～12アリールである。）によって置換されていてもよい。）；

40

アミノ（NR₉R₁₀）（R₉およびR₁₀は、独立して、水素、C₁～8アルキル、またはC₆～12アリールであるか、またはR₉およびR₁₀は、5員環または6員環（更にヘテロ原子を含んでいてもよい。）を形成していてもよい。）；

直線状または分枝状C₁～8アルキル（アルキルは、置換されていても、C₁～8アルキル、ヒドロキシ（-OH）、C₆～12アリール、-NR₉R₁₀（R₉およびR₁₀は、独立して、水素、C₁～8アルキルまたはC₆～12アリールである。）によって置換されていてもよい。）；

CX₃（Xは、塩素、フッ素、臭素であり得る。）；

50

直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキルチオ (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、または $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。);

$C_6 \sim 12$ アリール (置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、ニトロ (NO_2)、シアノ (-CN)、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) または $C_1 \sim 8$ アルコキシ (-OR) によって置換されている。) を表す。
]

の 1 つまたはこれらの互変異性形態の 1 つを形成するように選択される、
請求項 1 に記載の式 (I) の色素化合物。

10

【請求項 3】

X が、脱プロトン化されたヒドロキシ (-OH) を表し、

Y が、酸素を表し、

z が、0 から +1 までの電荷を表し、

An^+ が、塩素を表し、

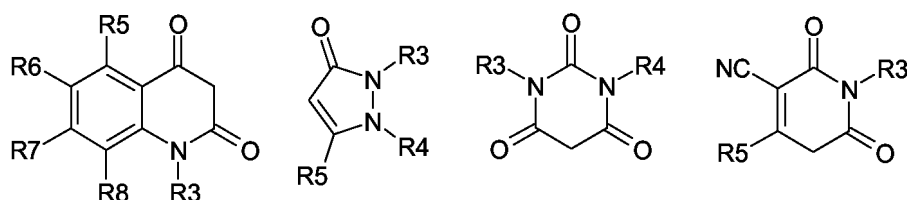
M が、Al、Y、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Yb からなる群から選択される金属イオンを表し、

n が、2 から 3 までの整数を表し、

A が、次の群：

20

【化 3】



[式中、

30

R_3 および R_4 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリールまたは $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。);

$C_6 \sim 12$ アリール (置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、ニトロ (NO_2)、シアノ (-CN)、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) または $C_1 \sim 8$ アルコキシ (-OR) によって置換されている。) を表し、

R_5 から R_8 は、互いに独立して、水素、シアノ (-CN)、ハロゲン、ニトロ (NO_2)、ヒドロキシ、直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルコキシ (-OR) (アルキル (R) は、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。);

40

アミノ (NR_9R_{10}) (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル、または $C_6 \sim 12$ アリールであるか、または R_9 および R_{10} は、5 員環または 6 員環 (更にヘテロ原子を含んでいてもよい。) を形成していてもよい。);

直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキル (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、または $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。);

50

CX_3 (Xは、塩素、フッ素、臭素であり得る。) ;
直線状または分枝状 C_{1-8} アルキルチオ (アルキルは、置換されていなくても、 C_{1-8} アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 C_{6-12} アリール、または $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 C_{1-8} アルキルまたは C_{6-12} アリールである。) によって置換されていてもよい。) ;

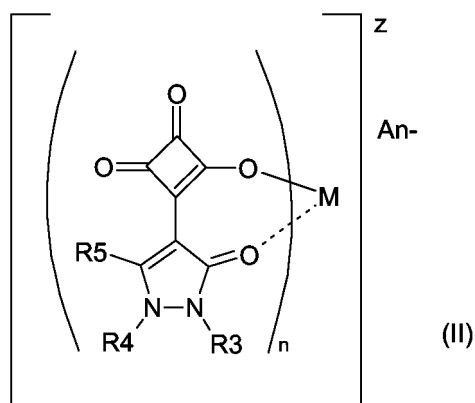
C_{6-12} アリール (置換されていないか、 C_{1-8} アルキル、ヒドロキシ (-OH)、ニトロ (NO_2)、シアノ (-CN)、ハロゲン、 C_{6-12} アリール、 $-NR_9R_{10}$ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 C_{1-8} アルキルまたは C_{6-12} アリールである。) または C_{1-8} アルコキシ (-OR) によって置換されている。) を表す。
]

10

の1つまたはこれらの互変異性形態の1つを形成するように選択される、
請求項1に記載の式(I)の色素化合物。

【請求項4】

色素化合物が、式(II)の化合物である、請求項1に記載の式(I)の色素化合物
【化4】



20

[式中、

z は、0 から + 1 までの電荷を表し、

An^- は、塩素を表し、

30

M は、Al、Zr、Cr、Co、Ni、Cu、Zn からなる群から選択される金属イオンを表し、

n は、2 から 3 までの整数を表し、

R_3 は、フェニルまたは p -トリルを表し、

R_4 は、メチルまたはベンジルを表し、

R_5 は、メチルまたはフェニルを表す。]

【請求項5】

請求項1から4に記載の式(I)による少なくとも1種の色素化合物または請求項1から4に記載の式(I)による少なくとも2種の色素化合物の混合物を含む光学層。

【請求項6】

40

(a) 基板を準備する工程、

(b) 有機溶媒中に請求項1から4に記載の式(I)の色素化合物または色素化合物の混合物を溶解させて、溶液を形成する工程、

(c) 基板(a)上に溶液(b)を塗布する工程、

(d) 溶媒を蒸発させて色素層を形成する工程

を含む、請求項5に記載の光学層の製造方法。

【請求項7】

基板が、ポリカーボネート(PC)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)である、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

50

有機溶媒が、 $C_1 \sim 8$ アルコール、ハロゲン置換 $C_1 \sim 8$ アルコール、 $C_1 \sim 8$ ケトン、 $C_1 \sim 8$ エーテル、ハロゲン置換 $C_1 \sim 4$ アルカンまたはアミドから選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

$C_1 \sim 8$ アルコールまたはハロゲン置換 $C_1 \sim 8$ アルコールが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール (DAA)、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール、トリクロロエタノール、2 - クロロエタノール、オクタフルオロペンタノールまたはヘキサフルオロブタノールから選択され、

$C_1 \sim 8$ ケトンが、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたは 3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 2 - ブタノンから選択され、

ハロゲン置換 $C_1 \sim 4$ アルカンが、クロロホルム、ジクロロメタンまたは 1 - クロロブタンから選択され、および

アミドが、ジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドから選択される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

請求項 5 に記載の光学層を含む光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な一置換スクアリン酸金属錯体色素および光データ記録、好ましくは 450 nm までの波長を有するレーザーを使用する光データ記録のための光学層におけるこれらの使用に関する。本発明は、更に、光学層において一置換スクアリン酸金属錯体色素を使用し、青色レーザーの放射線によって情報を記録および再生することができる WORM (write once read many) タイプの光学記録媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、有機色素が、ダイオードレーザー光記憶の分野でかなりの注目を集めてきている。商業用の記録可能なコンパクトディスク (CD - R) および書き込み可能なデジタル多目的ディスク (DVD - R) は、記録層としてフタロシアニン、ヘミシアニン、シアニンおよび金属化されたアゾ系構造に基づく多数の色素を含むことができる。これらの色素は、レーザー波長標準を有するそれぞれの分野において好適なものである。色素媒体に対する他の一般的な要求は、強吸収、高反射率、高記録感度、低熱伝導性、ならびに光および熱安定性、保存耐久性または非毒性である。

【0003】

工業的な応用については、これらの色素は、薄いフィルムを製造するためにスピンコーティング方法に好適でなければならない。即ち、これらは一般に、スピンコーティング方法で適用される有機溶媒に十分に可溶性でなければならない。

【0004】

WORM (write once read many) タイプおよび消去可能なタイプの光記録媒体は、記録前後の記録層の物理的な変形、光学的特性の変更、および相および磁気特性によって引き起こされる反射率の変化を検出することによって情報を再生する。記録可能なコンパクトディスク (CD - R) は、WORM タイプ光記録媒体として広く知られている。最近、4.7 ギガバイトまでの増大する情報記憶能があるデジタル多目的ディスク (DVD) が、商業化された。この DVD - R 技術は、光源として波長 630 ~ 670 nm の赤色ダイオードレーザーを採用している。その結果、ビットサイズおよびトラック間隔を、減少させることができ、CD - R と比べて、情報記憶容量を 6 ~ 8 倍増加させている。

【0005】

Blu-ray (登録商標) ディスク (Blu-ray (登録商標) ディスク) は、株式会社日立製作所、LG 電子株式会社、松下電器産業株式会社、バイオニア株式会社、ロイ

10

20

30

40

50

ヤルフィリップスエレクトロニクスおよびサムソン電子株式会社、シャープ株式会社、ソニー株式会社およびトムソンマルチメディアによって開発された規格である。)は、光記録技術における次のマイルストーンとなりつつある。この新しい仕様は、12cm直径のディスクに関して記録層あたり27ギガバイトまでのデータ記憶を増加させている。405nmの波長を有する青色ダイオードレーザーを採用することによって、ビットサイズおよびトラック間隔を、更に減少させることができ、記憶容量を更に1桁増加させている。

【0006】

光データ記録媒体の構造は、当技術分野において知られている。一般に、光学データ記録媒体は、基板および記録層、光学層を含む。通常、有機ポリマー材料のディスクまたはウェハが、基板として使用される。好ましい基板は、ポリカーボネート(PC)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)である。基板は、高い光学的品質の平らで、均一な表面を供給しなければならない。光学層が、高い光学的品質および定められた厚さの薄い均一なフィルムの状態で、この上に被着される。最終的に、反射層(例えば、アルミニウム、金または銅など)が、前記光学層の上に被着される。

10

【0007】

進歩した光データ記録媒体は、更に、例えば保護層、接着層または追加の光学層などの更なる層を含むことができる。

【0008】

光学層の薄い均一なフィルムを与えるために、材料は、通常、スピンコーティング、真空蒸発、ジェットコーティング、ロールコーティングまたは浸漬によって被着される。産業における好ましい方法は、厚さ約70nmから250nmまでの光学層を形成するスピンコーティングである。スピンコーティング方法における適用において、光学層の材料は有機溶媒中に高度に可溶性でなければならない。

20

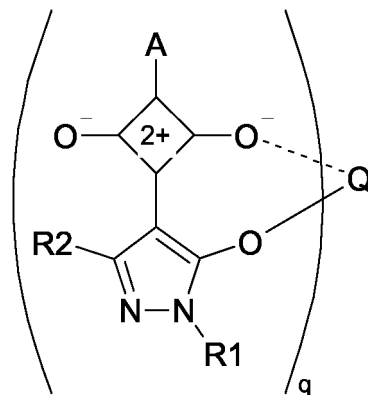
【0009】

EP1334998A1(協和発酵工業)、EP1449890A1(リコー、協和発酵工業)、EP1335357A1(協和発酵工業)およびEP1267338A2(協和発酵工業)は、次の一般式によって表されるスクアリリウム金属キレート化合物およびこのようなスクアリリウム金属キレート化合物を含む記録層を有する記録媒体を開示している。

30

【0010】

【化5】



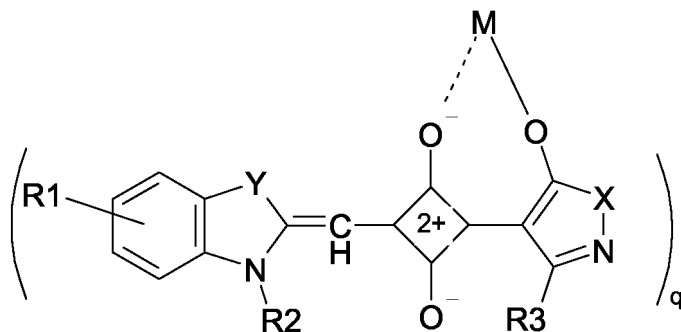
40

【0011】

WO2003085005A1(協和油化株式会社)は、次の式:

【0012】

【化 6】



10

のスクアリリウム化合物の金属錯体を含む光重合性組成物を開示している。

【0013】

Matsuiら (Dyes and Pigments 58巻、2003年、219～226頁) は、 TiO_2 太陽電池のための増感剤として3-アリール-4-ヒドロキシシクロブタ-3-エン-1、2-ジオン、即ち、一置換スクアリン酸化合物を開示している。

【0014】

驚くべきことに、以下で記載される一置換スクアリン酸誘導体の金属錯体が、光学データ記録媒体のための光学層における色素化合物として有用であることが、今回見出された。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、本発明は、以下に記載される新規な一置換スクアリン酸化合物の金属錯体および一置換スクアリン酸化合物の金属錯体を含む光学層におけるこれらの使用ならびに光データ記録媒体のための前記光学層の使用に関する。更に詳しくは、本発明は、光学層において一置換スクアリン酸色素を使用する、好ましくは405nmの青色レーザーの放射線によって情報を記録および再生することができるWORM (write once read many) タイプの光データ記録媒体に関する。

30

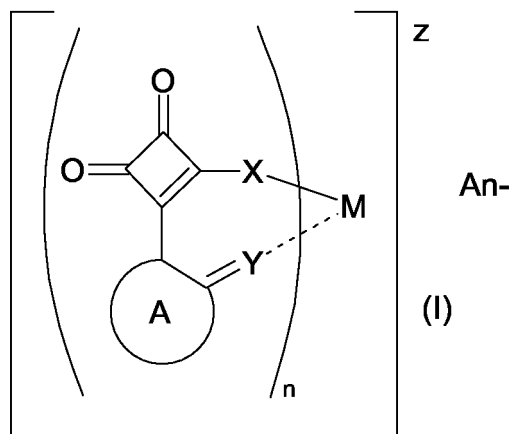
【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、式 (I) :

【0017】

【化 7】



40

[式中、

Xは、脱プロトン化されたヒドロキシ (-OH)、チオール (-SH) またはアミン (

50

NHR_1 を表し、ここで、 R_1 は、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル（置換されていないか、ヒドロキシ（ $-\text{OH}$ ）、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール、ハロゲン、 $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールである。）で置換されている。）、ベンジルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールを表し、

Y は、酸素、硫黄またはイミノ窒素 $\text{N}-\text{R}_2$ を表し、ここで、 R_2 は、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキル（置換されていないか、ヒドロキシ（ $-\text{OH}$ ）、 $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリール、ハロゲン、 $-\text{NR}'\text{R}''$ （ R' および R'' は、独立して、水素、 $\text{C}_{1 \sim 12}$ アルキルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールである。）で置換されている。）、ベンジルまたは $\text{C}_{6 \sim 12}$ アリールを表し、

z は、 -2 から $+2$ までの電荷を表し、

10

An^- は、例えばヨウ素、フッ素、臭素、塩素、過塩素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、テトラフェニルホウ酸などの無機アニオンまたは例えばジシアノアミド（ $\text{N}(\text{CN})_2$ ）またはトリフルオロメタンスルホンイミド（ $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）などの有機アニオンから選択される対アニオンを表し；あるいは

An^- は、アニオン性アゾ金属錯体であってもよく、

M は、金属イオンを表し、

A は、5員または6員の芳香族またはヘテロ芳香族環であり、（これは、更に置換されるか、アニールされていてもよく、

n は、1 から 4 までの整数を表す。]

20

の色素化合物またはこの互変異性形態の1つを対象にする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

好ましい態様において、本発明は、

X が、脱プロトン化されたヒドロキシ（ $-\text{OH}$ ）またはチオール（ $-\text{SH}$ ）を表し、

Y が、酸素または硫黄を表し、

z が、 0 から $+1$ までの電荷を表し、

An^- が、例えば塩素、過塩素酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、テトラフェニルホウ酸などの無機アニオンまたは例えばジシアノアミド（ $\text{N}(\text{CN})_2$ ）またはトリフルオロメタンスルホンイミド（ $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）などの有機アニオンから選択される対アニオンを表し；あるいは

30

An^- が、アニオン性アゾ金属錯体であってもよく、

M が、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Al 、 Ga 、 In 、 Sc 、 Y 、 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Cr 、 Mo 、 W 、 Mn 、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Co 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 、 Lu からなる群から選択される金属イオンを表し、

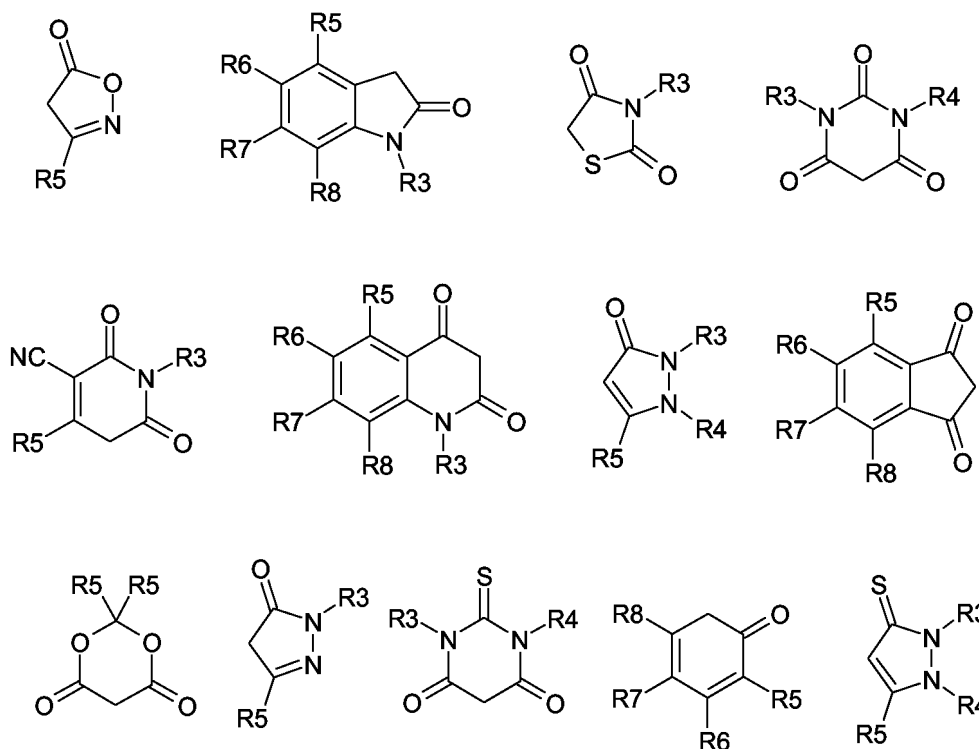
n が、1 から 4 までの整数を表し、

A が、次の群：

【0019】

40

【化 8】



10

20

〔式中、

R_3 および R_4 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル（アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、 $C_6 \sim 12$ アリールまたは $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）によって置換されていてもよい。）； CX_3 （ X は塩素、フッ素、臭素であり得る。）； $C_6 \sim 12$ アリール（これは、置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、ニトロ（ NO_2 ）、シアノ（ $-CN$ ）、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）または $C_1 \sim 8$ アルコキシ（ $-OR$ ）によって置換されている。）を表し、

30

$R_5 \sim R_8$ は、互いに独立して、水素、シアノ（ $-CN$ ）、ハロゲン、ニトロ（ NO_2 ）、ヒドロキシ、直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルコキシ（ $-OR$ ）（アルキル（ R ）は、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）によって置換されていてもよい。）；アミノ（ NR_9R_{10} ）（ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル、または $C_6 \sim 12$ アリールであるか、 R_9 および R_{10} は、5員環または6員環（更にヘテロ原子を含んでいてもよい。）を形成していてもよい。）；直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキル（アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）によって置換されていてもよい。）； CX_3 （ X は、塩素、フッ素、臭素であり得る。）；直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキルチオ（アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）によって置換されていてもよい。）； $C_6 \sim C_{12}$ アリール（これは、置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ（ $-OH$ ）、ニトロ（ NO_2 ）、シアノ（ $-CN$ ）、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、 $-NR_9R_{10}$ （ R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。）また

40

50

は $C_1 \sim C_8$ アルコキシ (-OR) によって置換されている。) を表す。]
 の 1 つまたはこれらの互変異性形態の 1 つを形成するように選択される、
 式 (I) の色素化合物を対象にする。

【 0 0 2 0 】

更に好ましい態様において、本発明は、

X が、脱プロトン化されたヒドロキシ (-OH) を表し、

Y が、酸素を表し、

z が、 0 から + 1 までの電荷を表し、

$A n^-$ が、塩素を表し、

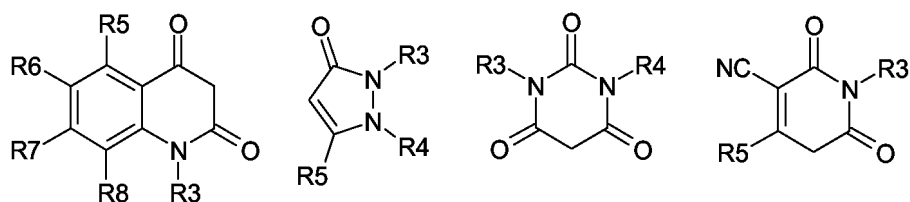
M が、 Al、Y、Zr、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Yb からなる群から選
 択される金属イオンを表し、

n が、 2 から 3 までの整数を表し、

A が、次の群：

【 0 0 2 1 】

【 化 9 】



20

[式中、

R_3 および R_4 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリールまたは -NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。) ； $C_6 \sim 12$ アリール [これは、置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、ニトロ (NO₂)、シアノ (-CN)、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、-NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) または $C_1 \sim 8$ アルコキシ (-OR) によって置換されている。) を表し、

30

$R_5 \sim R_8$ は、互いに独立して、水素、シアノ (-CN)、ハロゲン、ニトロ (NO₂)、ヒドロキシ、直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルコキシ (-OR) (アルキル (R) は、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、-NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。) ； アミノ (NR₉R₁₀) (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキル、または $C_6 \sim 12$ アリールであるか、 R_9 および R_{10} は、5 員環または 6 員環 (更にヘテロ原子を含んでもよい) を形成していてもよい。) ； 直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキル (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、-NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。) ； CX₃ (X は、塩素、フッ素、臭素であり得る。) ； 直線状または分枝状 $C_1 \sim 8$ アルキルチオ (アルキルは、置換されていなくても、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、 $C_6 \sim 12$ アリール、-NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) によって置換されていてもよい。) ； $C_6 \sim C_{12}$ アリール (これは、置換されていないか、 $C_1 \sim 8$ アルキル、ヒドロキシ (-OH)、ニトロ (NO₂)、シアノ (-CN)、ハロゲン、 $C_6 \sim 12$ アリール、-NR₉R₁₀ (R_9 および R_{10} は、独立して、水素、 $C_1 \sim 8$ アルキルまたは $C_6 \sim 12$ アリールである。) または

40

50

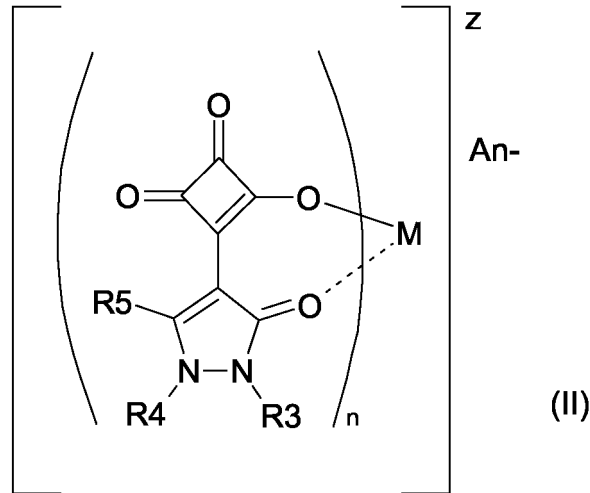
$C_1 \sim C_8$ アルコキシ (-OR) によって置換されている。)を表す。]
 の1つまたはこれらの互変異性形態の1つを形成するように選択される、
 式 (I) の色素化合物を対象にする。

【 0 0 2 2 】

最も好ましい態様において、本発明は、式 (I I) :

【 0 0 2 3 】

【 化 1 0 】



10

20

[式中、

z は、0 から + 1 までの電荷を表し、

An^- は、塩素を表し、

M は、Al、Zr、Cr、Co、Ni、Cu、Zn からなる群から選択される金属イオンを表し、

n は、2 から 3 までの整数を表し、

R_3 は、フェニルまたは p -トリルを表し、

R_4 は、メチルまたはベンジルを表し、

R_5 は、メチルまたはフェニルを表す。]

30

の色素化合物を対象にする。

【 0 0 2 4 】

本発明は、更に前記の式 (I) の色素化合物を含む光学層、および光データ記録媒体のための前記光学層の使用に関する。また、本発明による光学層は、前記の式 (I) の 2 種以上の混合物、好ましくは 2 種の混合物を含むこともできる。

【 0 0 2 5 】

式 (I) の一置換スクアリン酸金属錯体色素は、本発明による光データ記録媒体の光学層に使用される場合に特に好ましい特性を備えている。

【 0 0 2 6 】

40

好ましい基板は、ポリカーボネート (PC) またはポリメチルメタクリレート (PMMA) である。

【 0 0 2 7 】

有機溶媒は、 $C_1 \sim C_8$ アルコール、ハロゲン置換 $C_1 \sim C_8$ アルコール、 $C_1 \sim C_8$ ケトン、 $C_1 \sim C_8$ エーテル、ハロゲン置換 $C_1 \sim C_4$ アルカンまたはアミドから選択される。好ましい $C_1 \sim C_8$ アルコールまたはハロゲン置換 $C_1 \sim C_8$ アルコールは、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール (DAA)、2、2、3、3-テトラフルオロプロパノール、トリクロロエタノール、2-クロロエタノール、オクタフルオロペンタノールまたはヘキサフルオロブタノールである。好ましい $C_1 \sim C_8$ ケトンは、例えばアセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンまたは 3-ヒドロキシ-

50

3 - メチル - 2 - ブタノンである。好ましいハロゲン置換 $C_1 \sim 4$ アルカンは、例えばクロロホルム、ジクロロメタンまたは 1 - クロロブタンである。好ましいアミドは、例えばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドである。

【0028】

得られる光学層（色素層）は、好ましくは厚さ 70 から 250 nm を有している。

【0029】

好ましい態様において、本発明は、レーザー波長範囲 350 ~ 450 nm、好ましくは約 405 nm における例えば WORM ディスク形式などの高密度記録材料に好適な光学層を提供する。

【0030】

式 (I) の色素化合物は、要求される光学特性（例えば、高吸収性、高記録感度など）、有機溶媒への優れた溶解性、優れた光安定性および分解温度 250 ~ 300 を有している。

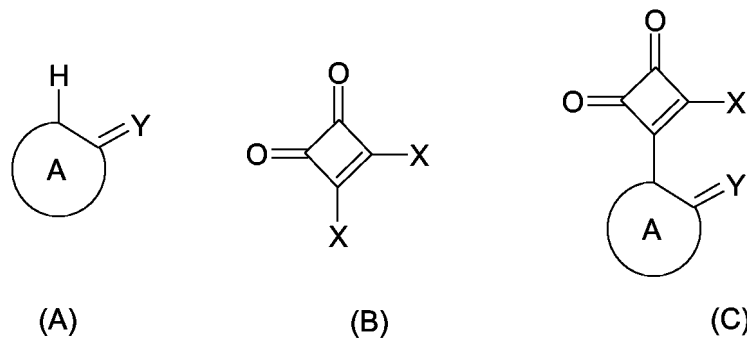
【0031】

本発明によるスクアリン酸金属錯体色素の製造

式 (I) の一置換スクアリン酸金属錯体色素は、極性溶媒中において 1 : 1 の比率で複素環式化合物 (A) をスクアリン酸誘導体 (B) と反応させることによって得られる。生成したモノスクアリン酸色素 (C) は、極性溶媒中において助剤の塩基を添加するか、または添加しないで、反応の手順中に酸化され得る金属塩と反応させる。化合物 (I) について、不活性溶媒中において還流条件下に交換に好適なその対応するイオンとのアニオン交換を行うことができる。

【0032】

【化 11】



【0033】

式 (I) の色素の調製方法は、次の工程によって記述することができる。

(a) セミスクアリン酸 (C) を形成するための (A) および (B) の間の反応

(b) 助剤の塩基を使用するか、または使用しない、セミスクアリン酸 (C) の金属塩との反応

(c) 化合物 (I) が、正に電荷していた場合、化合物 (I) についてのアニオン交換を、不活性溶媒および好適な対応するイオンを使用して実行することができる。

【0034】

(A) および (B) の前記縮合工程（工程 (a)）の好ましい溶媒は、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン）、アルコール（メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール）、ハロゲン化溶媒（ジクロロメタン、トリクロロメタン）または芳香族溶媒（ベンゼン、トルエン、o - 、m - 、p - キシレン、o - ジクロロベンゼン）あるいはこれらの混合物からなる群から選択される。

【0035】

工程 (b) の好ましい溶媒は、ケトン（アセトン、メチルエチルケトン）、アルコール（メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール）またはハロゲン化溶

媒（ジクロロメタン、トリクロロメタン）あるいはこれらの混合物からなる群から選択される。

【0036】

工程（c）の好ましい溶媒は、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、アセトニトリル、または2-プロパノールあるいはこれらの混合物である。

【0037】

光学層の製造

本発明の光学層は、式（I）の色素または式（I）の色素の混合物を含む。

【0038】

本発明による光学層の製造方法は、

- （a）基板を準備する工程、
 - （b）有機溶媒中に式（I）の色素化合物または色素化合物の混合物を溶解させて、溶液を形成する工程、
 - （c）基板（a）上に溶液（b）を塗布する工程、
 - （d）溶媒を蒸発させて、色素層を形成する工程
- を含む。

10

【0039】

高密度光記録媒体の製造

本発明の光学層を含む光記録媒体を製造する方法は、次の追加の工程：

- （e）色素層の上に金属層をスパッタリングすること、
 - （f）ディスクを完成するために第2のポリマーベース層を適用すること、
- を含む。

20

【0040】

したがって、本発明による高密度データ記憶媒体は、好ましくは第1の基板（溝がある透明な基板である。）、記録層（光学層）（式（I）の色素を使用して第1の基板の表面上に形成される。）、反射層（記録層の上に形成される。）、第2の基板（付属層と共に反射層に結合される溝を有する透明基板である。）を含む記録可能な光ディスクである。

【0041】

（a）基板

これに適用される層のための支持体として機能する基板は、有利には半透明（ $T > 10\%$ ）または好ましくは透明（ $T > 90\%$ ）である。この支持体は、厚さ0.01から10mm、好ましくは0.1から5mmを有することができる。

30

【0042】

好適な基板は、例えばガラス、鉱物、セラミックおよび熱硬化性ないし熱可塑性プラスチックである。好ましい支持体は、ガラスおよびホモ-ないしコ-ポリマープラスチックである。好適なプラスチックは、例えば、熱可塑性ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタン、ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、熱硬化性ポリエステルおよびエポキシ樹脂である。最も好ましい基板は、ポリカーボネート（PC）またはポリメチルメタクリレート（PMMA）である。

40

【0043】

基板は、純粋な形であり得るか、または通例の添加剤、例えば記録層のための光安定剤として、例えばJP04/167239において提案されているUV吸収剤または色素を含むこともできる。後者の場合においては、支持体基板に加えられた色素が、記録層の色素に対して少なくとも10nm、好ましくは少なくとも20nmだけ、浅色側にシフトされた吸収極大を有することが有利であり得る。基板は、有利には、書き込みまたは読み取りの波長の入射光の少なくとも90%を透過できるように、少なくとも350から500nmの範囲の部分にわたって透明である。

【0044】

（b）有機溶媒

50

有機溶媒は、 $C_1 \sim 8$ アルコール、ハロゲン置換 $C_1 \sim 8$ アルコール、 $C_1 \sim 8$ ケトン、 $C_1 \sim 8$ エーテル、ハロゲン置換 $C_1 \sim 4$ アルカンまたはアミドから選択される。

【0045】

好ましい $C_1 \sim 8$ アルコールまたはハロゲン置換 $C_1 \sim 8$ アルコールは、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ジアセトンアルコール (DAA)、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、トリクロロエタノール、2-クロロエタノール、オクタフルオロペンタノールまたはヘキサフルオロブタノールである。

【0046】

好ましい $C_1 \sim 8$ ケetonは、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、または3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノンである。

10

【0047】

好ましいハロゲン置換 $C_1 \sim 4$ アルカンは、例えばクロロホルム、ジクロロメタン、または1-クロロブタンである。好ましいアミドは、例えばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミドである。

【0048】

(c) 記録層

記録層 (光学層) は、好ましくは透明基板と反射層の間に配置される。記録層の厚さは、10から1000 nmまで、好ましくは30から300 nmまで、特に約80 nm、例えば60から120 nmまでである。

【0049】

20

式 (I) の色素の使用は、有利に、高屈折率を有する均質で、無定形の低散乱性の記録層をもたらす。吸収エッジは、固相においてさえ驚くほど急峻である。更なる利点は、日光中および低電力密度のレーザー放射線下での高い光安定性と共に、同時に高い電力密度のレーザー放射線下での高い感度、均一なスクリプト幅、高いコントラスト、良好な熱的安定性および保存安定性である。

【0050】

また、記録層は、式 (I) の単一化合物を含む代わりに、本発明による前記化合物の混合物を含むこともできる。例えば、異性体または同族体の混合物あるいは異なった構造の混合物の使用によって、溶解性を、しばしば増大することができ、および/または無定形含有量を改良することができる。

30

【0051】

また、安定性の更なる増大のために、所望なら、例えばJP 04/025493号に記載されている光安定剤としてのニッケルジチオレートなどの知られた安定剤を、通例の量で添加することもできる。

【0052】

記録層は、式 (I) の化合物またはこのような化合物の混合物を、好ましくは、屈折率に実質的な影響を与えるのに十分な量、例えば少なくとも30重量%、更に好ましくは、少なくとも60重量%、最も好ましくは、少なくとも80重量%含む。

【0053】

更なる通例の成分は、他の発色団 (例えばWO 01/75873に開示されているもの、または300から1000 nmまでに、吸収極大を有する他のもの)、安定剤、 1O_2 -、三重項-またはルミネッセンスクエンチャー、融点低下剤、分解促進剤、または光記録媒体に既に記載されている、あらゆるその他の添加剤である。好ましくは、安定剤またはフルオレッセンスクエンチャーが、所望なら添加される。

40

【0054】

記録層が、更なる発色団を含む場合、これらは、原則として、記録中にレーザー放射線によって分解または変性され得るか、これらは、レーザー放射線に対して不活性であり得るいずれかの色素であり得る。更なる発色団が、レーザー放射線によって分解され、または変性される場合、これは、レーザー放射線の吸収によって直接的に引き起こされ得るか、本発明による式 (I) の化合物を例えば熱的に分解することにより、間接的に引き起こ

50

され得る。

【0055】

当然、更なる発色団または有色の安定剤が、記録層の光学的性質に影響を及ぼすこともある。したがって、光学的性質が、式(I)の化合物の光学的性質に可能な限り一致するか、または可能な限り異なる更なる発色団または有色の安定剤を使用することが好ましく、あるいは、更なる発色団の量が、少ない量に維持される。

【0056】

式(I)の化合物の光学的性質に可能な限り一致する光学的性質を有する更なる発色団が使用される場合、好ましくは、この一致は、最長波長の吸収フランク(f l a n k)の範囲内における場合でなければならない。好ましくは、更なる発色団および式(I)の化合物の逆転点(in v e r s i o n p o i n t)の波長は、最大20nm、特に最大10nm離れている。更なる発色団および式(I)の化合物が、レーザー放射線に対して同様の挙動を示す場合においては、更なる発色団として、動きが、式(I)の化合物によって相乗的に高められる、知られた記録剤を使用することができる。

10

【0057】

式(I)の化合物の光学的特性と可能な限り異なる光学的特性を有する更なる発色団または有色の安定剤が使用される場合、これらは、有利には、式(I)の色素に関して浅色側に、または深色側にシフトされる吸収極大を有する。この場合において、吸収極大は、好ましくは少なくとも50nm、特に少なくとも100nm離れている。

20

【0058】

これらの例は、式(I)の色素に対して浅色であるUV吸収剤または式(I)の色素に対して深色である有色の安定剤であり、例えばNIRまたはIR範囲内に存在する吸収極大を有するものである。

【0059】

また、色分けされた識別、色マスキング(「ダイヤモンド色素」)または記録層の美的な外観を高める目的のために他の染料も添加することができる。これらの全ての場合において、更なる発色団または有色の安定剤は、好ましくはできるだけ不活性である光およびレーザーの放射線に対して挙動を示すべきである。式(I)の化合物の光学的な特性を変更するために他の色素を加える場合、この量は、達成されるべき光学的特性に依存する。当業者は、自分が所望する結果を得るまで、式(I)の化合物への追加の色素の比率を変えることにおいてほとんど困難を見出さないはずである。

30

【0060】

発色団または有色の安定剤が他の目的で使用される場合、これらの量は、好ましくは、350nmから500nmまでの範囲における記録層の全体の吸収に対するこれらの寄与が、最大で20%、好ましくは最大で10%となるほど、小さくなければならない。そのような場合において、追加の色素または安定剤の量は、有利には、記録層に基づいて最大で50重量%、好ましくは、最大で10重量%である。

【0061】

しかしながら、最も好ましくは、追加の発色団は、これが、有色の安定剤でなければ、全く加えられない。

40

【0062】

安定剤、¹0₂-、三重項-またはルミネッセンス-クエンチャーは、例えばN-またはS-含有エノレート、フェノレート、ビスフェノレート、チオレートもしくはビスチオレートまたはアゾ、アゾメチンもしくはホルマザン色素の金属錯体、例えばビス(4-ジメチルアミノジチオベンジル)ニッケル[CAS No 38465-55.3]である。ヒンダードフェノールおよびこれらの誘導体(例えばヒドロキシフェニル-トリアゾールまたは-トリアジンなど)、または他のUV吸収剤、[例えばヒンダードアミン(TEMPOまたはHALSならびにニトロキシドまたはNOR-HALS)など。]およびカチオンとしてのジイモニウム、Paraquat(商標)またはOrthoquat塩[例えばKayasorb(登録商標)IRG 022、Kayasorb(登録商標)I

50

R G 0 4 0 など]、場合により、ラジカルイオンとして、例えばN, N, N', N' - テトラキス(4 - ジブチルアミノフェニル) - p - フェニレンアミン - アンモニウムヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモネートまたはパークロレートである。後者は、Organica (Wolfen / ドイツ) から入手でき、Kayasorb (登録商標) の銘柄は、日本化薬株式会社から入手できる。

【0063】

当業者は、どの添加剤がどの濃度でどの目的に最も良く適しているかを、他の光情報媒体から知るか、または容易に特定するはずである。添加剤の好適な濃度は、式(I)の記録媒体に基づいて、例えば0.001重量%から1000重量%、好ましくは1重量%から50重量%までである。

10

【0064】

(e) 反射層

反射層に好適な反射性材料は、特に、記録および再生に使用されるレーザー放射線の良好な反射性を提供する金属、例えば周期律表の主族III、IVおよびVならびに副族の金属を含む。したがって、Al、In、Sn、Pb、Sb、Bi、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuあるいはこれらの合金が、特に好適である。特に好ましいものは、これらの高い反射性および製造の容易性という理由で、アルミニウム、銀、銅、金またはこれらの合金の反射層があげられる。

20

【0065】

(f) カバー層 / 保護層

カバー層 / 保護層に適した材料は、支持体または最上層に直接的に、または接着層の助けを借りて薄い層で適用されるプラスチックを含む。良好な表面特性を有する機械的および熱的に安定なプラスチックを選択することが有利であり、このプラスチックは更に変性されていてもよい。

【0066】

プラスチックは、熱硬化性プラスチックおよび熱可塑性プラスチックであり得る。好ましいものは、放射線硬化された(例えば、UV放射線を使用して)保護層であり、これらは、特に製造するのが簡単であり、経済的である。さまざまな放射線硬化性材料が知られている。放射硬化性モノマーおよびオリゴマーの例は、ジオール、トリオールおよびテトラールのアクリレートおよびメタクリレート、芳香族テトラカルボン酸およびアミノ基の少なくとも2つのオルソ位置にC₁ ~ C₄アルキル基を有する芳香族ジアミンのポリイミド、ジアルキルマレイニイミジル基、例えばジメチルマレイニイミジル基などを有するオリゴマーなどである。

30

【0067】

また、本発明による記録媒体は、追加層、例えば干渉層を有することができる。また、多数(例えば2つ)記録層を有する記録媒体を組み立てることもできる。この構造およびそのような材料の使用は、当業者には知られている。もし存在する場合、好ましいものは、記録層および反射層の間、および / または記録層および基板の間に配置され、誘電性材料、例えばEP0353393に記載されているような、TiO₂、Si₃N₄、ZnSまたはシリコーン樹脂などからなる干渉層である。本発明による記録媒体は、この技術分野で知られている方法によって製造することができる。

40

【0068】

塗布方法

好適な塗布方法は、例えば浸漬、かけ流し、刷毛塗り、ブレード塗りおよびスピンコーティング、ならびに高真空下で行われる蒸着法である。かけ流し方法が使用される場合、一般的に有機溶媒中の溶液が使用される。溶媒が使用される場合、支持体がこれらの溶媒に不活性であるように注意がなされるべきである。好適な塗布方法および溶媒は、例えばEP-A-401791号などに記載されている。

50

【 0 0 6 9 】

記録層は、好ましくは、色素溶液を用いたスピンコーティングによって適用され、満
できると判明した溶剤は、好ましくは、例えば 2 - メトキシエタノール、n - プロパノ
ール、イソプロパノール、n - ブタノール、アミルアルコールまたは 3 - メチル - 1 - ブ
タノールなどのアルコール、あるいは好ましくは、例えば 2, 2, 2 - トリフルオロエタ
ノールないし 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール、オクタフルオロペン
タノールおよびこれらの混合物などのフッ素化アルコールである。例えば EP - A - 5 1 1
5 9 8 および EP - A - 8 3 3 3 1 6 に記載されている溶媒混合物などのその他の溶媒ま
たは溶媒混合物もまた使用され得ることは、理解されるはずである。また、エーテル（ジ
ブチルエーテル）、ケトン（2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、5 - 2 - メチル - ヘプ
タノン）または飽和ないし不飽和炭化水素（トルエン、キシレン）も混合物（例えばジブ
チルエーテル / 2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン）ないし混合された成分の形態で使用
することができる。

10

【 0 0 7 0 】

スピンコーティングの技術分野の当業者は、自分の選択の固体成分を含む高品質で同時
に費用対効果に優れた記録層を見出すために、一般に自分がよく知った全ての溶媒ならび
にこれらの 2 成分および 3 成分混合物を型どおりに試すはずである。また、そのような最
適化手順において、実行されるべきである実験の数を最小限に保つことができるようにプ
ロセスエンジニアリングの知られている方法を使用することができる。

【 0 0 7 1 】

したがって、本発明はまた、有機溶媒中の式 (I) の化合物の溶液が、ピットを有して
いる基板に適用される、光記録媒体の製造方法に関する。前記適用は、好ましくはスピン
コーティングによって行われる。

20

【 0 0 7 2 】

金属の反射層の適用は、好ましくはスパッタリング、真空における蒸着または化学的蒸
着 (C V D) によって実行される。スパッタリングは、支持体への高度の付着性という理
由で金属の反射層の適用のために特に好ましい。そのような技術は、専門家の文献（例え
ば、J . L . V o s s e n および W . K e r n 「 T h i n F i l m P r o c e s s e s 」、A c a d e m i c P r e s s 、 1 9 7 8 年）に記載されている。

【 0 0 7 3 】

読み取り方法

本発明による記録媒体の構造は、主として読み取り方法（知られている動作原理は、透
過または、好ましくは反射における変化の測定を含むが、透過ないし反射の代わりに例え
ば蛍光を測定することもまた知られている。）によって主として決められる。

30

【 0 0 7 4 】

記録材料が、反射における変化のために組み立てられる場合、次の構造：透明支持体 /
記録層（場合により、多層化されている。） / 反射層および、好都合なら、保護層（必ず
しも透明である必要はない）；あるいは支持体（必ずしも透明である必要はない） / 反射
層 / 記録層および、好都合なら、透明な保護層が使用され得る。最初の場合において、光
は、支持体側から入射するのに対し、後者の場合は、放射線は、記録層側または保護層（
適用される場合）側から入射する。両方の場合も、光検知器は、光源と同じ側に位置して
いる。本発明によって使用される記録材料の最初に言及された構造が、一般に好ましい。

40

【 0 0 7 5 】

記録材料が、光透過における変化のために組み立てられる場合、以下の異なった構造：
透明な支持体 / 記録層（場合により、多層化されている。）および、好都合なら、透明な
保護層；が考慮に入る。記録および読み取りのための光は、支持体側から、あるいは記録
層側または保護層（適用される場合）側からのいずれかから入射することができ、この場
合、光検知器は、いつも反対側に位置している。

【 0 0 7 6 】

好適なレーザーは、350 ~ 500 nm の波長を有するもの、例えば 405 から 414

50

n mの波長を有する商業的に入手可能なレーザー、特に半導体レーザーである。例えば、記録は、マークの長さに応じてレーザーを調節し、記録層上に放射線の焦点を合わせることによって、逐一なされる。現在、その他の方法も開発されていることは、専門家の文献から知られており、これらもまた使用に好適であり得る。

【0077】

本発明による方法は、非常に良い機械的および熱的安定性ならびに高度な光安定性およびピットのシャープな境界領域によって区別された、大きな信頼性および安定性を有する情報の記憶を可能にする。特別な利点は、優れた読み取りが達成される、高いコントラスト、低いジッタおよび驚くほど高い信号/雑音比率を含む。

【0078】

情報の読み取りは、例えば「CD - Player and R - DAT Recorder」(Claus Bjaesch - Wiepke, Vogel Buchverlag, Wuerzburg 1992年)に記載されているような、レーザー放射線を使用して、吸収または反射における変化を記録することによって当該技術において知られている方法によって行われる。

【0079】

本発明による光記録媒体は、好ましくはWORMタイプの記録可能な光ディスクである。これは、例えば再生可能なHD - DVD (高密度デジタル多目的ディスク)またはBlu - ray (登録商標)ディスクとして、あるいはコンピューターの記憶媒体として、あるいは識別およびセキュリティカードとして、あるいは回折光要素の製造、例えばホログラムのために、使用することができる。

【0080】

したがって、本発明は、本発明による記録媒体が使用される、情報の光記録、記憶および再生の方法にも関する。記録および再生は、有利には、350から500 nmまでの波長範囲内で行われる。

【0081】

本発明による式(I)の新規色素は、本技術分野で既に知られている色素と比較して、光感応度ならびに光および熱に対する安定性を高めることが見出された。本発明による式(I)の新規色素は、250 ~ 350 の分解温度を有する。更に、これらの化合物は、有機溶媒中に非常に良好な溶解性を示し、これは光学層を製造するためのスピンコーティング方法にとって理想的である。

【0082】

したがって、これらの新規化合物を高密度記録可能な光ディスクの記録層において使用することは、大いに有利である。

【実施例】

【0083】

次の実施例は、本発明の範囲を限定することなく、本発明を例証するものである。次の実施例において、「部」は、他に示されなければ、常に重量部である。

【0084】

(実施例1)

1 - ブタノール810部およびトルエン390部の混合物中において、1 - ベンジル - 5 - メチル - 2 - p - トリル - 1、2 - ジヒドロ - ピラゾール - 3 - オン100部および3、4 - ジヒドロキシ - 3 - シクロブテン - 1、2 - ジオン41部を7時間還流させる。還流中、水分離器を使用して反応水を分離する。冷却後、沈殿した生成物を濾過し、1 - ブタノールで洗浄して、3 - (1 - ベンジル - 5 - メチル - 3 - オキシ - 2 - p - トリル - 2、3 - ジヒドロ - 1H - ピラゾール - 4 - イル) - 4 - ヒドロキシ - シクロブタ - 3 - エン - 1、2 - ジオン70部を生成した。

【0085】

$^1\text{H} - \text{NMR}$ (500 MHz、 $\text{D}_6 - \text{DMSO}$) : $\delta = 2.35$ (s、3H)、2.78 (s、3H)、5.14 (s、2H)、6.92 (m、2H)、7.17 (m、2H)

10

20

30

40

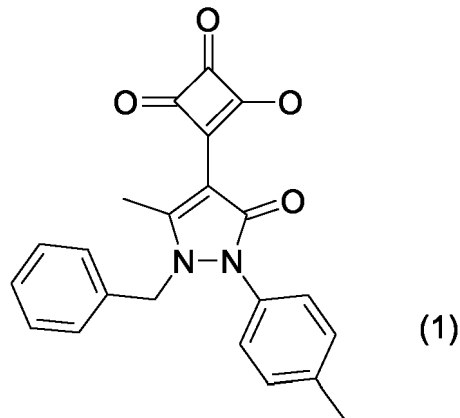
50

)、7.30 (m、5H)。

紫外～可視 (MeOH) $\lambda_{\max}$: 343 nm ; ϵ ($\lambda_{\max}$) : 75 L g⁻¹ cm⁻¹

【0086】

【化12】



10

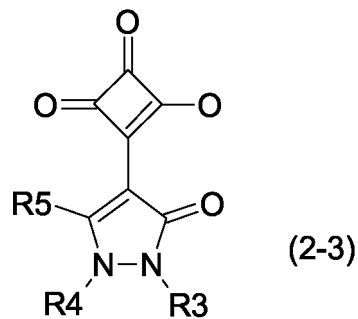
【0087】

(実施例2～3)

実施例1に記載された方法により次の化合物を合成する。

【0088】

【化13】



30

【0089】

【表1】

実施例	R3	R4	R5	MS (MALDI ネガティブモード)	紫外 $\lambda_{\max}/\epsilon$ ($\lambda_{\max}$) [nm; L/g·cm]
2	Ph	Me	Me	283[M-H] ⁻	343/87
3	Ph	Me	Ph	345[M-H] ⁻	350/40

40

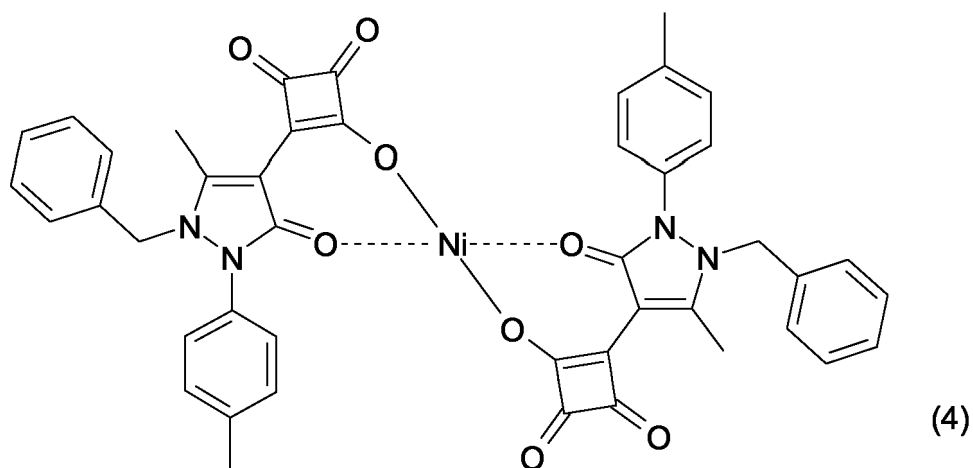
【0090】

(実施例4)

エタノール1170部中で、実施例1において得られた化合物68部およびニッケルアセテート4水和物25部を30分間還流させる。冷却後、沈殿した生成物を濾過し、エタノールで洗浄し、ビス[3-(1-ベンジル-5-メチル-3-オキソ-2-p-トリル-2,3-ジヒドロ-1H-ピラゾール-4-イル)-4-ヒドロキシ-シクロブタ-3-エン-1,2-ジオン]ニッケル71部を生成する。

【0091】

【化 1 4】



10

MS (MALDI、ネガティブモード) : 713 [M - ベンジル]⁻ ; 紫外 ~ 可視 (MeOH) λ_{max} : 338 nm ; $\epsilon(\lambda_{\text{max}})$: 49 L · g⁻¹ · cm⁻¹ ; 分解点 (TGA) : 297 ; 2、2、3、3 - テトラフルオロ - 1 - プロパノール中への溶解度 : > 30 g / L

【0092】

20

(実施例 5 ~ 12)

実施例 4 で記載された方法によって化合物を合成した。出発物質は、それぞれ実施例 1 ~ 3 において得られた化合物である。

【0093】

【表 2】

実施例	R3	R4	R5	n	M	電荷 (対イオン)	紫外 $\lambda_{\text{max}}/\epsilon(\lambda_{\text{max}})$ [nm; L/g·cm]
5	Ph	Me	Me	2	Ni	-	342/82
6	Ph	Me	Me	2	Cu	-	340/65
7	Ph	Me	Me	2	Co	-	340/50
8	Ph	Me	Me	3	Cr	-	331/46
9	Ph	Me	Me	2	Zn	-	340/63
10	Ph	Me	Me	2	Al	+1 (Cl ⁻)	337/64
11	Ph	Me	Me	3	Zr	+1 (Cl ⁻)	343/65
12	Ph	Me	Ph	2	Ni	-	350/20

30

40

【0094】

(応用例)

新規のスクアリン酸金属錯体顔料の光学および熱的特性が研究された。色素は、所望の波長で高い吸収を示す。更に、ディスクの反射性およびクリーンなマークエッジの形成にまだ決定的なままである吸収スペクトルの形は、1つの主要なバンドから構成され、330 から 500 nm の範囲内に存在する。

光安定性は、光学データ記録における使用のためのクエンチャーで通常安定化されている市販の色素に匹敵することが見出された。

必要な温度領域における熱分解の明確な閾値は、光学データ記録のために光学層におけ

50

る応用に望ましいと思われる新規なスクアリン酸金属錯体色素を特徴付ける。

【 0 0 9 5 】

結論として、前記の新規スクアリン酸金属錯体色素は、光学データ記録における、特に青いレーザー範囲の次世代光学データ記録媒体における色素の使用のために、当業界によって主として要求される仕様の範囲内にある。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/055742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G11B7/24 C07F19/00 C07F15/04		
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) G11B C07F		
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 practical, search terms used) EP0-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 449 890 A (RICOH CO LTD) 25 August 2004 (2004-08-25) cited in the application the whole document	1-10
A	WO 03/085005 A (KYOWA HAKKO CHEMICAL CO LTD) 16 October 2003 (2003-10-16) cited in the application abstract	1-10
P,A	-& EP 1 493 757 A (KYOWA HAKKO CHEMICAL CO LTD) 5 January 2005 (2005-01-05) the whole document	1-10
----- -/-		
☒ 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 document 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		Date of mailing of the international search report
24 April 2006		04/05/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Elliott, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No
 PCT/EP2005/055742

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MATSUI M ET AL: "3-Aryl-4-hydroxycyclobut-3-ene-1,2-diones as sensitizers for TiO ₂ solar cell" DYES AND PIGMENTS, vol. 58, no. 3, September 2003 (2003-09), pages 219-226, XP004434350 ISSN: 0143-7208 cited in the application table 1	1-10
A	EP 1 335 357 A (RICOH CO LTD) 13 August 2003 (2003-08-13) cited in the application claims 7-9	1-10
A	EP 1 335 215 A (KYOWA YUKA CO LTD) 13 August 2003 (2003-08-13) the whole document	1-10
A	EP 1 334 998 A (KYOWA HAKKO KOGYO CO LTD) 13 August 2003 (2003-08-13) cited in the application the whole document	1-10
A	EP 1 267 338 A (RICOH CO LTD) 18 December 2002 (2002-12-18) cited in the application claims 10-12	1-10
A	EP 0 493 700 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 8 July 1992 (1992-07-08) the whole document	1-10
A	EP 0 492 200 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 1 July 1992 (1992-07-01) the whole document	1-10
A	EP 0 427 007 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 May 1991 (1991-05-15) the whole document	1-10
A	EP 0 424 777 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2 May 1991 (1991-05-02) the whole document	1-10
A	SPRENGER, H. E. ET AL: "Cyclobutenediylum dyes" ANGEWANDTE CHEMIE, INTERNATIONAL EDITION, vol. 7, no. 7, 1968, pages 530-535, XP008023314 ISSN: 0570-0833 the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/055742

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1449890	A	25-08-2004	JP 2004244342 A US 2004202098 A1	02-09-2004 14-10-2004
WO 03085005	A	16-10-2003	AU 2003236353 A1 EP 1493757 A1 US 2005164120 A1	20-10-2003 05-01-2005 28-07-2005
EP 1493757	A	05-01-2005	AU 2003236353 A1 WO 03085005 A1 US 2005164120 A1	20-10-2003 16-10-2003 28-07-2005
EP 1335357	A	13-08-2003	CA 2418572 A1 US 2003206514 A1	12-08-2003 06-11-2003
EP 1335215	A	13-08-2003	AT 308764 T CN 1435700 A DE 60302079 D1 US 2003165640 A1	15-11-2005 13-08-2003 08-12-2005 04-09-2003
EP 1334998	A	13-08-2003	AU 1745102 A CA 2400181 A1 CN 1404510 A WO 0250190 A1 TW 588090 B US 2003187272 A1	01-07-2002 27-06-2002 19-03-2003 27-06-2002 21-05-2004 02-10-2003
EP 1267338	A	18-12-2002	US 2003157291 A1	21-08-2003
EP 0493700	A	08-07-1992	DE 4040907 A1 JP 4335068 A US 5169975 A	25-06-1992 24-11-1992 08-12-1992
EP 0492200	A	01-07-1992	DE 4040906 A1 JP 4296368 A	25-06-1992 20-10-1992
EP 0427007	A	15-05-1991	DE 3935526 A1 JP 3153759 A US 5122435 A	02-05-1991 01-07-1991 16-06-1992
EP 0424777	A	02-05-1991	DE 3935524 A1 JP 3153760 A US 5728867 A	02-05-1991 01-07-1991 17-03-1998

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 7 D 231/22 (2006.01) C 0 7 D 231/22 Z

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 バイス, アンドレ

ドイツ国、6 0 5 9 8 ・フランクフルト・アム・マイン、メルフエルダー・ラントシユトラーセ・
1 9 3

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA22 EA32 FA01 FA36 FA37 FB48 GA05

4H056 EA16 FA03 FA06

5D029 JA04 JB47