

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G11B 7/24

C09B 47/04

C09B 57/00

C07D207/32



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03806414.6

[43] 公开日 2005 年 7 月 20 日

[11] 公开号 CN 1643587A

[22] 申请日 2003.3.18 [21] 申请号 03806414.6

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 19 [33] DE [31] 10212199.0

[32] 2002. 9. 27 [33] DE [31] 10245581.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/002789 2003.3.18

[87] 国际公布 WO2003/079339 德 2003.9.25

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.20

[71] 申请人 拜尔化学品股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 H·贝尔内斯 F·-K·布鲁德尔

W·黑泽 K·哈森吕克

S·科斯特罗麦恩 P·兰登伯格

T·索默曼 J·-W·施塔维茨

R·哈根 R·奥泽尔

C·M·克吕格尔

T·迈尔-弗里德里希森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 王景朝

权利要求书 6 页 说明书 23 页 附图 2 页

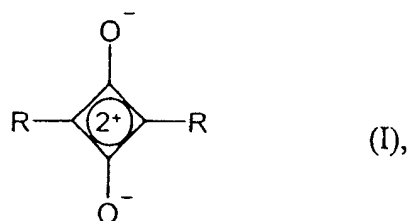
[54] 发明名称 在光数据载体信息层中作为光吸收化合物的方酸类染料

[57] 摘要

本发明公开了光数据载体用的新的方酸类化合物。优选透明的基材，其表面施涂了可光写入的信息层、一个或两个任选的反射层以及另一基材或保护层，所述光数据载体可用红光，优选激光写入和读出。信息层包含光吸收化合物和任选的粘合剂，其中至少一种本发明方酸类化合物被用作光吸收化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 通式I的方酸类化合物,

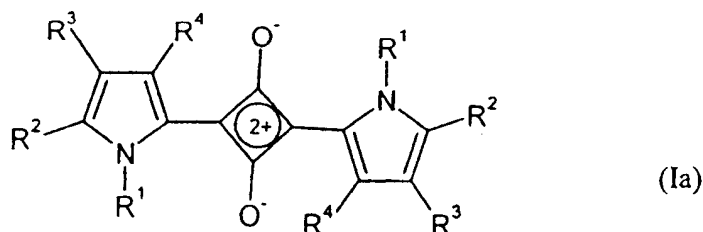


5 其中

R 是五元杂环, 但氨基取代的呋喃环除外。

2. 权利要求 1 的化合物, 其特征在于, **R** 是取代或未取代的吡咯。

3. 权利要求 1 或 2 的化合物, 其特征在于, 它们具有通式Ia



10

其中

R¹ 是氢、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳烷基,

R² 是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基或取代或未取代的烷羰基, 且

15 **R³** 和 **R⁴** 彼此独立地是氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基或取代或未取代的烷羰基。

4. 权利要求 3 的化合物, 其特征在于,

R¹ 是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基甲基、苄基、4-甲氧基苄基、4-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基、2-三氟甲基苄基、3,5-双(三氟甲基)苄基或 4-氟-2-三氟甲基苄基,

20

R² 是甲基、乙基、丙基或苯基, 且

R³ 和 **R⁴** 彼此独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙酰基或乙氧羰基。

5. 权利要求 3 的化合物, 其特征在于,

25

R¹ 是 4-三氟甲基苄基或 3,5-双(三氟甲基)苄基, 特别是 4-三氟甲基

苄基,

R^2 是甲基、乙基或苯基, 特别是甲基,

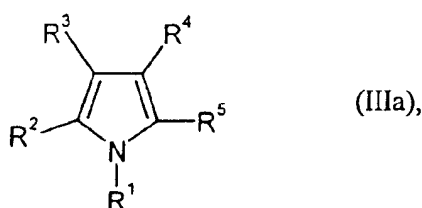
R^3 是氢、乙基、乙酰基或乙氧羰基, 特别是乙基, 且

R^4 是甲基、乙基或苯基, 特别是甲基或乙基。

- 5 6. 制备权利要求 1 的方酸类化合物的方法, 其特征在于, 将 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮(方酸)与至少一种通式 III 的化合物起反应



特别是与通式(IIIa)的吡咯化合物反应,



10

其中

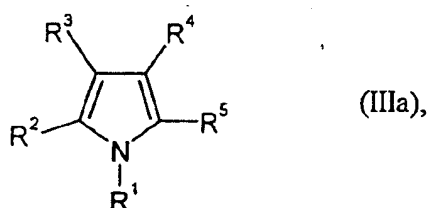
R^5 是氢、乙氧羰基或羧基, 且

$R^1 \sim R^4$ 如上所定义。

- 15 7. 权利要求 1 的方酸类化合物作为光吸收化合物在一次写入光数据载体的信息层中的应用。

8. 权利要求 7 的应用, 其特征在于, 光数据载体可用红激光, 特别是波长介于 600 ~ 680 nm 的激光写入和读出。

9. 通式(IIIa)的吡咯化合物,



20

其中

R^1 是取代或未取代的 $C_3 \sim C_{12}$ -烷基或取代或未取代的芳烷基,

R^2 是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基、羧基或取代或未取代的烷基羰基,

- 25 R^3 和 R^4 彼此独立地是氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的

芳基、烷氧羰基、羰基或取代或未取代的烷氧羰基，且

R^5 是氢、烷氧羰基或羧基。

10. 权利要求 9 的吡咯化合物，其特征在于，

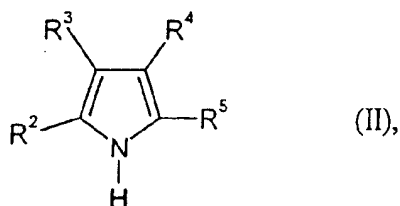
R^1 是丙基、丁基、环己基甲基、苄基、4-甲氧基苄基、4-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基、2-三氟甲基苄基、3,5-双(三氟甲基)苄基或 4-氟-2-三氟甲基苄基，

R^2 是甲基、乙基、丙基或苯基，

R^3 和 R^4 彼此独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙酰基或乙氧羰基，且

10 R^5 是氢、叔丁氧羰基或羧基。

11. 制备权利要求 9 的通式(IIIa)的吡咯化合物的方法，其特征在于，将通式(II)的吡咯化合物



15 其中

$R^2 \sim R^4$ 如权利要求 9 中针对通式 IIIa 的吡咯所定义，且

R^5 是氢、烷氧羰基，特别是叔丁氧羰基、乙氧羰基或羧基，与通式 IV 的卤素化合物

R^1-X (IV),

20 其中

R^1 如权利要求 9 中针对通式 IIIa 的吡咯所定义，

X 是 Cl、Br 或 I，

以及至少 2 当量碱进行反应。

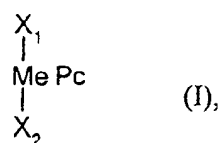
12. 包含优选透明的基材的光数据载体，基材表面施涂了可光写入信息层、优选一个或多个反射层以及另外的基材或保护层，其可用红光，优选激光写入和读出，其中信息层包含光吸收化合物，其特征在于，至少一种权利要求 1~5 至少之一的方酸类化合物被用作光吸收化合物。

13. 生产权利要求 12 的光数据载体的方法，其特征在于，优选透

明的基材被涂以权利要求 1 的方酸类化合物、任选地连同适当粘合剂和添加剂以及任选的适当溶剂，并且任选提供有反射层、另外的中间层，以及任选的保护层或另外的基材。

14. 权利要求 12 的光数据载体，其中所述光数据载体已用红光，特别是红激光写入。

15. 包含优选透明的基材的光数据载体，基材可任选具有预先涂布的一个或多个反射层并且其表面上涂布了可光写入信息层、任选的一个或多个反射层，以及任选的保护层或另外的基材或覆盖层，该光数据载体可用蓝光，优选激光，特别优选波长介于 360 ~ 460 nm，特别是 380 ~ 420 nm，非常特别优选 390 ~ 410 nm 的光，或者用红外光，优选激光，特别优选波长介于 760 ~ 830 nm 的光写入和读出，其中信息层包含光吸收化合物以及任选的粘合剂，其特征在于，采用至少一种通式(I)的酞菁作为光吸收化合物



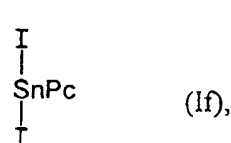
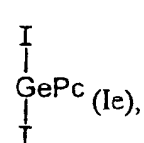
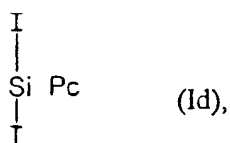
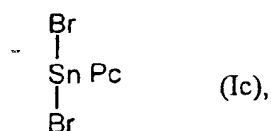
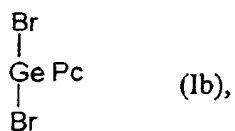
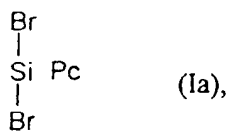
其中

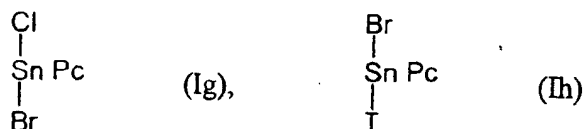
Me 是双轴向取代的金属原子，选自 Si、Ge 和 Sn，

Pc 是未取代的酞菁，且

X^1 和 X^2 彼此独立地是溴或碘，且 X^1 也可以是氯。

16. 权利要求 1 的光数据存储介质，其特征在于，采用至少一种式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)和(Ih)的酞菁作为光吸收化合物





17. 通式(I)的酞菁作为光存储介质的信息层中的光吸收化合物的应用,



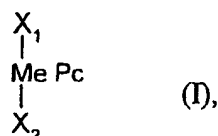
其中

Me 是双轴向取代的金属原子, 选自 Si、Ge 和 Sn,

Pc 是未取代的酞菁, 且

X^1 和 X^2 彼此独立地是溴或碘, 且 X^1 也可以是氯。

18. 下面通式的酞菁在生产光存储介质中的应用,



其中

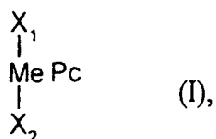
Me 是双轴向取代的金属原子, 选自 Si、Ge 和 Sn,

Pc 是未取代的酞菁, 且

X^1 和 X^2 彼此独立地是溴或碘, 且 X^1 也可以是氯。

19. 权利要求 17 或 18 的应用, 其特征在于, 所用酞菁的纯度大于 90 wt%, 特别是大于 95 wt%, 尤其优选大于 98 wt%, 以通式(I)的酞菁为基准计。

20. 用通式(I)的酞菁涂布基材的方法



其中

Me 是双轴向取代的金属原子，选自 Si、Ge 和 Sn，

Pc 是未取代的酞菁，且

X¹ 和 X² 彼此独立地是溴或碘，且 X¹ 也可以是氯。

21. 权利要求 15 的光数据载体，其中所述光数据载体已用蓝光，
5 特别是激光，尤其优选波长介于 360 ~ 460 nm 的激光写入。

在光数据载体信息层中作为光吸收化合物的方酸类染料

技术领域

- 5 本发明涉及方酸类(squarylium)染料,其制备方法以及方酸类染料的主要成分及其制备,还涉及在其信息层中包含方酸类染料的光数据载体。

采用特殊光吸收物质或其混合物的“一次写入”光数据载体特别适合用于以红(635~660 nm)激光二极管操作的 DVD-R 光盘,和上述染料在聚合物基材上的施涂,特别是采用旋涂涂布到聚碳酸酯上。

10 一次写入光盘(CD-R, 780 nm)近来有了大幅增长,代表着技术上成熟的系统。

下一代光数据存储介质——DVD——目前正在市场上推出。较短波长激光辐射(635~660 nm)和较高数值孔径 NA(NA=数值孔径)的应用使存储密度得以增加。在此种情况下的可写入格式是 DVD-R。

可达到的存储密度取决于激光斑在信息平面内的聚焦。斑点的大小用激光波长 λ /NA 衡量。NA 是所用物镜的数值孔径。为获得尽可能高的存储密度,应以用尽可能小的波长 λ 作为目标。目前,在采用半导体激光二极管的条件下可能达到 390 nm。

20 除了上述光学性质之外,含有光吸收有机物质的可写入信息层必须具有基本上无定形的形态才能将写入和读出期间的噪音信号维持在尽可能低的水平。正因为如此,特别优选的是,在随后的减压下涂布金属或电介质层期间采用从溶液旋涂、蒸汽沉积和/或升华的物质施涂中,防止光吸收物质的结晶。

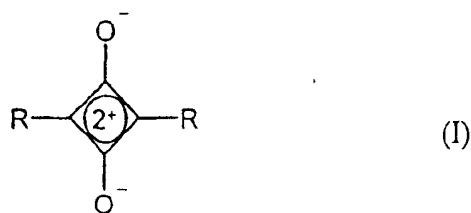
25 含有光吸收物质的无定形层优选具有高抗热变形性,因为否则通过溅射或蒸汽沉积所施涂的有机或无机材料等以后各层将由于扩散而形成模糊的边界并从而对反射率产生负面影响。再者,抗热畸变能力不足的光吸收物质可能,在与聚合物载体的边界处,扩散到后者中并从而对反射率产生不利影响。

30 蒸汽压过高的光吸收物质会在上述以后各层的高真空溅射或蒸汽沉积施涂期间发生升华,从而减少所要求的层厚。这又进而对反射率产生负面影响。

因此,本发明的目的是提供满足在一次写入光数据载体中的信息层中使用时对于在 600~680 nm 激光波长范围可写入的光数据存储格式的高要求(例如,光稳定性、有利的信噪比、对基材的无损施涂等)的适宜化合物。

- 5 现已惊奇地发现,选自特定对称方酸类化合物的光吸收化合物能特别好地满足上述综合要求。

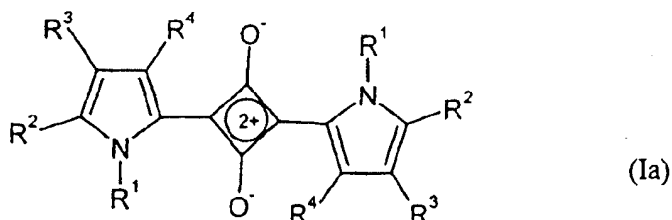
因此,本发明提供了通式I的方酸类化合物,



- 10 其中

R 是五元杂环,特别是取代或未取代的吡咯,但氨基取代的咪唑环除外。

优选对应于通式Ia的通式I的方酸类化合物,



- 15

其中

R¹ 是氢、取代或未取代的烷基或取代或未取代的芳烷基,

R² 是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基或取代或未取代的烷羰基,且

- 20 **R³** 和 **R⁴** 彼此独立地是氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基或取代或未取代的烷羰基。

通式Ia 是可能的内消旋结构式之一。

就本发明目的而言,“烷基”优选是 C₁~C₆-烷基;“芳基”优选是 C₆~C₁₀-芳基;“芳烷基”优选是 C₇~C₁₆-芳烷基;“烷氧基”优选是

C₁ ~ C₆-烷氧基。

在烷基、芳基或芳烷基基团上可能的取代基是卤素，特别是F，羟基、硝基、氰基、羧基、烷氧基、三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷氧基。这些烷基基团可以是直链、环状或支链的。它们可以是部分卤代的或者全卤代的。取代的烷基基团的例子是三氟甲基、氟乙基、氟基乙基、甲氧基乙基。环状烷基基团的例子是环己基甲基和环丙基甲基。支链烷基基团的例子是异丙基、叔丁基、2-丁基、新戊基。可能的芳基的例子是苯基、4-甲氧基苯基、4-氟基苯基、3,5-双(三氟甲基)苯基、4-三氟甲基苯基和4-乙基苯基。芳烷基基团的例子是苄基、苯乙基、苯丙基、4-甲氧基苄基、4-氟基苄基、3,5-双(三氟甲基)苄基、4-三氟甲基苄基和4-乙基苄基。羧基基团的例子是乙氧羰基、丁氧羰基、和三氟甲氧羰基。烷基羰基的例子是乙酰基、三氟乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基和己酰基。

优选的取代或未取代的烷基基团是甲基、乙基、正丙基、正戊基、异丁基、异丙基、全氟代甲基和乙基。

优选的取代或未取代的芳烷基基团，例如是，4-三氟甲基苄基、2-三氟甲基苄基、3,5-双三氟甲基苄基和4-氟-2-三氟甲基苄基。

优选的烷氧羰基基团是乙氧羰基。

特别优选这样的通式Ia的方酸类化合物，其中

R¹ 是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基甲基、苄基、4-甲氧基苄基、4-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基、2-三氟甲基苄基、3,5-双(三氟甲基)苄基或4-氟-2-三氟甲基苄基，

R² 是甲基、乙基、丙基或苯基，且

R³ 和 R⁴ 彼此独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙酰基或乙氧羰基。

更优选这样的通式Ia的方酸类化合物，其中

R¹ 是4-三氟甲基苄基或3,5-双(三氟甲基)苄基，特别是4-三氟甲基苄基，

R² 是甲基、乙基或苯基，特别是甲基，

R³ 是氢、乙基、乙酰基或乙氧羰基，特别是乙基，且

R⁴ 是甲基、乙基或苯基，特别是甲基或乙基。

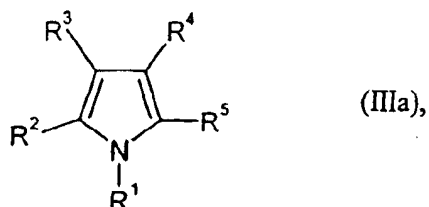
本发明还提供了制备本发明方酸类化合物的方法，其特征在于，

将 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮(方形酸)与至少一种通式III的化合物起反应



特别是与通式(IIIa)的吡咯化合物反应, 优选在适当溶剂中反应,

5



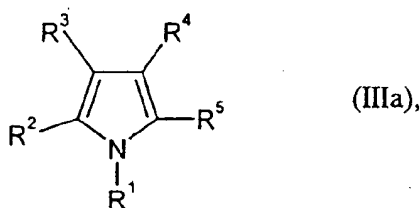
其中

R^5 是氢、烷氧羰基, 特别是叔丁氧羰基或乙氧羰基或羧基, 且 R 和 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 如上所定义。

- 10 本发明方法优选在醇中实施, 特别是在乙醇中。优选的反应温度大于 70°C , 特别是 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 。本发明方法同样也优选地在含水乙酸中实施。乙酸/水的混合比例如介于 $3:1 \sim 1:3$, 优选 $2:1 \sim 1:2$, 尤其优选 $1:1$ 。优选的反应温度介于室温 ~ 介质的沸点。同样也优选采用催化量的无机酸, 特别是盐酸。产物通常作为纯固体形式从反应溶液中沉淀,
- 15 并在分离出来以后优选地以醚洗涤。

本发明还提供优选用于制备本发明方酸类化合物的通式(IIIa)的吡咯化合物。

因此本发明还提供了通式(IIIa)的吡咯化合物,



20

其中

R^1 是取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{12}$ -烷基或取代或未取代的芳烷基,

R^2 是取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、烷氧羰基、羧基或取代或未取代的烷基羰基,

- 25 R^3 和 R^4 彼此独立地是氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的

芳基、烷氧羰基、羰基或取代或未取代的烷氧羰基，且

R^5 是氢、烷氧羰基或羧基。

特别优选这样的通式 IIIa 的吡咯化合物，其中

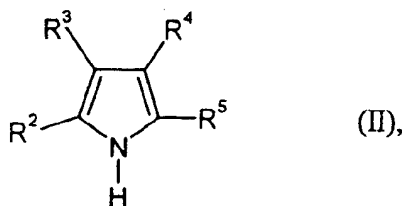
R^1 是丙基、丁基、环己基甲基、苄基、4-甲氧基苄基、4-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基、2-三氟甲基苄基、3,5-双(三氟甲基)苄基或 4-氟-2-三氟甲基苄基，

R^2 是甲基、乙基、丙基或苯基，

R^3 和 R^4 彼此独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙酰基或乙氧羰基，且

R^5 是氢、叔丁氧羰基或羧基。

本发明同样也提供了制备通式 IIIa 的新吡咯化合物的方法，其特征在于，将通式 (II) 的吡咯化合物



其中

$R^2 \sim R^4$ 如上面针对通式 IIIa 的新吡咯所定义，且

R^5 是氢、烷氧羰基，特别是叔丁氧羰基、乙氧羰基或羧基，与通式 IV 的卤素化合物

R^1-X (IV),

其中

R^1 如上面针对通式 IIIa 的新吡咯所定义，

X 是 Cl、Br 或 I，

以及至少 2 当量碱进行反应。

特别合适的碱是 KOH。反应优选在适当溶剂，例如，在二甲亚砜 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF) 或其混合物中实施。反应优选在 20 ~ 100 °C，尤其优选 50 ~ 90 °C，特别是 65 ~ 80 °C 的温度实施。如果通式 II 中的 R^5 是乙氧羰基，则该酯基团皂化生成吡咯羧酸的对应碱金属盐。该产物可通过酸化从水溶液中沉淀，然后过滤出来。

按此方式，该产物可以以满意的纯度获得，而不需要复杂的结晶

步骤或类似的提纯步骤。

本发明还提供本发明方酸类染料作为光吸收化合物在一次写入光数据载体的信息层中的应用。

在此种应用中，光数据载体优选地用红激光，特别是波长介于
5 600~680 nm 的激光写入和读出。

本发明还提供了方酸类化合物作为光吸收化合物在可用红激光，特别是波长介于 600~680 nm 的激光写入和读出的一次写入光数据载体信息层中的应用。

本发明还提供了光数据载体，它包含优选透明的基材，所述基材
10 的表面施涂了可光写入信息层、任选的一个或多个反射层以及另外的基材或保护层，其可用红光，优选波长介于 600~680 nm 的光，优选激光写入和读出，其中信息层包含光吸收化合物以及任选的粘合剂，其特征在于，至少一种本发明方酸类染料被用作光吸收化合物。

该光吸收化合物优选应能遇热变化。此种热变化优选发生在<600
15 °C 的温度，尤其优选在<400°C 的温度，非常尤其优选在<300°C 的温度，特别是<200°C 的温度。此种变化可以是，例如，光吸收化合物的发色中心的分解或化学变化。

同样也优选的是，光吸收化合物仅在高于 100°C 时发生热变化。

本发明光数据存储介质中的光吸收化合物的优选实施方案对应于
20 本发明方酸类染料的优选实施方案。

在优选的实施方案中，所用光吸收化合物是这样的通式(Ia)的化合物，其中

R¹ 是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、环己基甲基、苄基、4-甲氧基苯基、4-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基或 3,5-双(三氟甲基)苄基，

25 R²、R³ 和 R⁴ 彼此独立地是氢、甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、乙酰基或乙氧羰基。

在特别优选的实施方案中，所用光吸收化合物是这样的通式(Ia)的化合物，其中

R¹ 是 4-三氟甲基苄基或 3,5-双(三氟甲基)苄基或，特别是，4-三氟
30 甲基苄基，

R² 和 R⁴ 彼此独立地是甲基、乙基或苯基，特别是甲基或乙基，且 R³ 是氢、乙基、乙酰基或乙氧羰基，特别是乙基。

在利用红激光写入和读出的本发明一次写入光数据载体的情况下，优选这样的光吸收化合物，其最大吸收的波长 $\lambda_{\max}$ 介于 500 ~ 650 nm，其中波长 $\lambda_{1/2}$ ，即，波长 $\lambda_{\max 2}$ 处的、吸光最大值的长波长侧翼中的吸光度是 $\lambda_{\max}$ 处吸光度值一半时的波长位置，与波长 $\lambda_{1/10}$ ，即， $\lambda_{\max}$ 处的吸光最大值的长波长侧翼中的吸光度是 $\lambda_{\max}$ 处吸光度值的十分之一的波长位置，之间相距不超过 60 nm。此种光吸收化合物优选地直至 750 nm，尤其优选 800 nm，非常尤其优选直至 850 nm 不具有较长-波长最大值 $\lambda_{\max 3}$ 。

10 优选具有 510 ~ 620 nm 的吸光最大值(波长位置) $\lambda_{\max}$ 的光吸收化合物。

尤其优选具有 530 ~ 610 nm 的吸光最大值 $\lambda_{\max}$ 的光吸收化合物。

非常尤其优选具有 550 ~ 600 nm 的吸光最大值 $\lambda_{\max}$ 的光吸收化合物。

15 在此种光吸收化合物中，上面规定的 $\lambda_{1/2}$ 和 $\lambda_{1/10}$ 优选相距不超过 50 nm，尤其优选不超过 40 nm，非常尤其优选不超过 30 nm。

光吸收化合物优选具有>60000 l/mol cm，优选>80000 l/mol cm，尤其优选>100000 l/mol cm，非常尤其优选>120000 l/mol cm 的摩尔消光系数。

20 特别合适的方酸类化合物是那些，其偶极矩变化 $\Delta\mu = |\mu_g - \mu_{ag}|$ ，即，基态与第一受激态之间的偶极矩之差的绝对值非常小，优选<5 D，尤其优选<2D。测定该偶极矩变化 $\Delta\mu$ 的方法描述在，例如，F.Wurthner 等人的《Angew. Chem.》1997,109,2933 以及其中所援引的文献中。低的溶剂-诱导波长移动(二噁烷/DMF)同样也是一个适当的选择标准。优选其溶剂-诱导波长移动 $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}|$ ，即，在溶剂二甲基甲酰胺与在二噁烷中的吸收，波长之差的绝对值为<20 nm，尤其优选<10 nm，非常尤其优选<5 nm 的方酸类化合物。

吸收光谱优选在溶液中测定。

30 本发明使用的光吸收化合物优选地能够达到>10%的在未写入状态光数据载体中的反射率，和高到足以使信息层在以汇聚光，如果该光的波长介于 600 ~ 680 nm，逐点照射后发生热降解的吸收。数据载体上写入和未写入点之间的反差是通过因热降解后信息层光学性质的改变导致入射光振幅和相位的反射率变化实现的。

本发明方酸类染料优选通过旋涂而施加到光数据载体上。它们可以彼此混合或与具有类似光谱性质的其他染料混合。信息层不仅可包含本发明方酸类染料，而且可包含添加剂，例如，粘合剂、润湿剂、稳定剂、稀释剂和增感剂以及进一步的成分。

5 除了信息层之外，其他层如金属层、电介质层和保护层也可存在于本发明的光数据储存器中。金属和电介质用于，特别是，调节反射率和热吸收/保持。金属，视激光波长而定，可以是金、银、铝等。电介质层的例子是二氧化硅和氮化硅。保护层是，例如，(可)光固化表面涂层(压敏)粘合剂层和保护膜。

10 压敏粘合剂层主要由丙烯酸类粘合剂组成。例如 Nitto Denko DA-8320 或 DA-8310，公开在专利 JP-A 11-273147 中，可用于此目的。

本发明光数据载体具有，例如，下列层结构(参见附图 2):优选透明的基材(11)、信息层(12)，任选的反射层(13)、任选的粘合剂层(14)、另外的优选透明的基材(15)。

15 在附图 2 中，基材(15)优选地换成由层(13)、(12)和(11)组成的顺序层。

或者，光数据载体的结构可

- 包含多个优选地被适当层分开的信息层。特别优选的分隔层是光固化表面涂层、粘合剂层或反射层。

20 附图 1、附图 2 和附图 3 中所示箭头指出入射光的路径。

本发明还提供了用红光，特别是红激光，尤其优选具有 600~680 nm 波长的红激光，写入的本发明光数据载体。

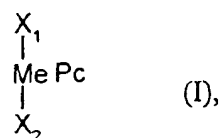
本发明同样也提供了一次写入光数据载体，其信息层包含至少一种酞菁染料作为光吸收化合物，还提供生产它的方法。

25 因此，本发明的目的是提供合适的化合物，它满足一次写入光数据载体中的信息层，特别是在 360~460 nm 激光波长范围高密度可写入光数据存储格式的高要求(例如，光稳定性、有利的信噪比、对基材的无损施涂等)。

现已惊奇地发现，作为光吸收化合物的特定酞菁能特别好地满足
30 上述综合要求。酞菁表现出在波长范围 360~460 nm 这一对激光，即，B 或 Soret 带特别重要范围的强烈吸收。

因此，本发明提供了包含优选透明的基材的光数据载体，基材可

- 任选具有预先涂布的一个或多个反射层并且其表面上涂布了可光写入信息层、任选的一个或多个反射层，以及任选的保护层或另外的基材或覆盖层，该光数据载体可用蓝光，优选激光，特别优选波长介于 360 ~ 460 nm，特别是 380 ~ 420 nm，非常特别优选 390 ~ 410 nm 的光，或者
- 5 用红外光，优选激光，特别优选波长介于 760 ~ 830 nm 的光写入和读出，其中信息层包含光吸收化合物以及任选的粘合剂，其特征在于，采用至少一种通式(I)的酞菁作为光吸收化合物



10 其中

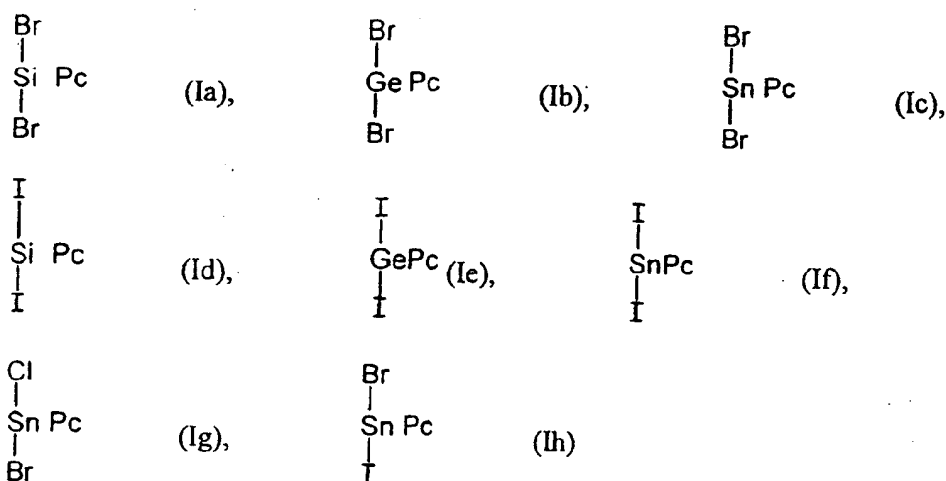
Me 是双轴向取代的金属原子，选自 Si、Ge 和 Sn，

Pc 是未取代的酞菁，且

X^1 和 X^2 彼此独立地是溴或碘，且 X^1 也可以是氯。

优选采用通式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、(If)、(Ig)和(Ih)的酞菁

15



通式(Ic)、(If)和(Ih)应理解为指出，这两个卤素原子，或是两个都位于酞菁环平面上方，或是一个位于上方，一个位于酞菁环平面下方。

- 本发明使用的酞菁是公知的，例如可见诸于 J.N. Esposito, L.E. Sutton, M.E. Kenney 《无机化学》 6,1967,1116 和 W.J. Kroenke, M.E. Kenney, 《无机化学》 3,1964,696，或者可按照其中的描述制备。
- 20

它们原则上可按照公知的方法制备，例如：

- ✓ 通过以邻苯二甲腈或氨基-亚氨基-异吲哚为原料在适当金属卤化物存在下的环合成，
 - ✓ 任选地，令该产物与水在适当溶剂，例如，吡啶中起反应生成通式(I)的酞菁，其中 $X^1=X^2=OH$ ，
 - ✓ 任选地，用其他适当卤化物取代轴向取代基 $X^1=X^2=$ 卤素，
 - ✓ 任选地，通过与 HX^1/HX^2 的反应用适当卤素取代轴向取代基 $X^1=X^2=OH$ ，
 - ✓ 任选地，利用溴、碘、溴氯或碘溴氧化通式(II)的非轴向取代的酞菁
- MePc (II).**

通式(II)的酞菁，优选其中 $Me=Sn$ 者，例如可通过通式(I)的酞菁的还原来制备，优选 $Me=Sn$ ，其中 X^1 和 X^2 是卤素，例如，氯。合适的还原剂例如是四氢硼酸钠($NaBH_4$)。

- 15 光吸收化合物可遇热变化。热变化优选地发生在 $<600^\circ C$ 的温度。此种变化例如是光吸收化合物的发色中心的分解或化学变化。

所描述的光吸收物质保证该光数据载体在未写入状态具有足够高的反射率，和在汇聚蓝光，特别是激光，优选波长介于 360 ~ 460 nm 的激光，逐点照射后高到足以使信息层热降解的吸收。数据载体上写入和未写入点之间的反差是由因热降解后信息层光学性质的变化所致入射光振幅和相位的反射率变化实现的。

这就是说，光数据载体可借助波长介于 360 ~ 460 nm 的激光写入和读出。

- 25 光数据载体同样也可借助红外光，特别是波长介于 760 ~ 830 nm 的激光写入和读出，这时沟纹间距和沟纹几何形状应与波长和数值孔径相匹配。

本发明还提供了通式(I)的酞菁作为光吸收化合物在光存储介质的信息层中的应用。

- 30 本发明同样也提供通式(I)的酞菁在生产光存储介质中的应用。酞菁优选地用作信息层中的光吸收化合物。

特别优选用于此种用途的酞菁具有大于 90 wt%，特别是大于 95 wt%，特别优选大于 98 wt%的含量，以通式(I)的酞菁为基准计。

本发明还提供通式(I)酞菁的粒状固体制剂, 其特征在于, 该颗粒具有 $0.5\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$ 的平均粒度。

在粒状固体制剂的优选实施方案中, 优选平均粒度介于 $0.5 \sim 20\ \mu\text{m}$, 特别是 $1 \sim 10\ \mu\text{m}$, 以下称细粉末的颗粒。此种细粉末可采用, 例如研磨来生产。

同样也优选平均粒度介于 $50 \sim 300\ \mu\text{m}$ 的粒状固体制剂, 以下称细结晶形式。

另一类优选的粒状固体制剂是平均粒度介于 $50\ \mu\text{m} \sim 10\ \text{mm}$, 优选 $100\ \mu\text{m} \sim 800\ \mu\text{m}$, 并形成一次颗粒的附聚物或凝聚物形式的粒状造型体。此种造型体例如可具有滴状、覆盆子、薄片或棒状的形状, 以下称做粒料。

细结晶形式的粒度例如可通过合成中参数的选择来达到。例如, 诸组分(邻苯二甲腈或氨基-亚氨基-异吲哚和适当金属卤化物在适当溶剂中)的混合物在例如 $30 \sim 60\ \text{min}$ 时间内迅速加热至反应温度, 例如, $160 \sim 220^\circ\text{C}$, 将择优地形成精细分散的形式。类似的结果在仅当反应温度介于, 例如, $160 \sim 190^\circ\text{C}$ 时才将金属卤化物加入到反应混合物(邻苯二甲腈或氨基-亚氨基-异吲哚在适当溶剂中)的情况下获得。诸组分的混合物的慢加热, 例如, 在 $65 \sim 250\ \text{min}$ 时间内加热至反应温度, 例如, $160 \sim 220^\circ\text{C}$, 将择优地形成粗颗粒形式。

本发明粒状固体制剂优选地包含

$80 \sim 100\ \text{wt}\%$, 优选 $95 \sim 100\ \text{wt}\%$ 通式(I)的酞菁,

$0.1 \sim 1.0\ \text{wt}\%$, 优选 $0.1 \sim 0.5\ \text{wt}\%$ 残余水份,

$0 \sim 10\ \text{wt}\%$ 无机盐,

$0 \sim 10\ \text{wt}\%$, 优选 $0 \sim 5\ \text{wt}\%$ 其他添加剂, 例如, 分散剂、表面活性剂和/或润湿剂,

其中每种情况的百分数都以制剂为基准计并且给出的诸比例之和是 100% 。

本发明固体制剂优选具有低粉尘含量、能自由流动并且具有良好贮存稳定性。

该粒料可采用各种不同方法生产, 例如, 通过喷雾干燥、流化床喷雾造粒、流化床生长造粒或粉末流化床附聚。

优选采用喷雾干燥的造粒法, 其中特别是旋转圆盘分析器和单-流

体或双流体喷嘴，都可以作为喷雾装置。优选采用单流体喷嘴，特别是旋涡腔喷嘴，并优选令其操作在 20~80 巴压力下。

- 喷雾干燥期间进、出口温度取决于所要求的残余水份含量、安全措施和经济因素。进口温度优选介于 120~200℃，尤其是 140~180℃，
5 出口温度优选介于 40~80℃。

粒料一般是这样生产的，首先，在搅拌容器中将染料过滤滤饼，连同，恰当的话，助剂和添加剂一起，剧烈地混合。将该悬浮液的晶体优选地放在磨，例如，球磨中粉碎，从而获得进行分散的可微粒化悬浮液。

- 10 在优选的实施方案中，该染料悬浮液是一种水悬浮液。造粒是通过喷雾干燥实施的。

- 本发明还提供了固体成型体，例如，丸、挤出物等，其中包含通式(I)的酞菁，优选含量大于 90 wt%，特别是大于 95 wt%，优选大于 98 wt%，以成型体为基准计。加入到固体造型体中的其他添加剂可以
15 是粘合剂。通式(I)酞菁和粘合剂之和优选大于 95 wt%，尤其优选大于 99 wt%。

此种造型体例如可通过通式(I)的酞菁，任选在粘合剂存在下，在 5~50 巴，优选 10~20 巴压力下压制来生产。

- 本发明同样也提供一种分散体，优选水分散体，含有通式(I)的金属络合物，其优选含量介于 10~90 wt%，以分散体为基准计。可能的分散剂例如是：基于丙烯酸酯、聚氨酯含长链聚氧乙烯化合物的聚合物分散剂。合适的产品的例子是：Solsperse 32000 或 Solsperse 38000，由 Avecia 出品。
20

- 本发明还提供了用通式(I)的酞菁涂布基材的方法。这优选地通过旋涂、溅射或真空蒸汽沉积来实施。通式(Ia)~(Ih)的酞菁可特别好地
25 通过真空蒸汽沉积或溅射，特别是真空蒸汽沉积，来施涂。

- 采用溅射或真空蒸汽沉积施涂的此种涂层用的原料是通式(I)酞菁的所有上述形式，即，细粉末、细结晶形式或粒料、粒状固体制剂、固体造型体和分散体。后者尤其被用于将精细分散形式的酞菁施涂到
30 某一表面，随后从该表面再通过溅射或真空蒸汽沉积施涂到基材上的场合。

这些操作优选使用大于 50%，尤其优选大于 85%，非常尤其优选

大于 90%，特别是大于 95%或大于 98%的酞菁纯度。

酞菁可彼此或者与其他具有类似光谱性质的染料进行混合。信息层不仅可包含酞菁，而且可包含添加剂，如粘合剂、润湿剂、稳定剂、稀释剂和增感剂以及其他成分。

- 5 本发明还提供一种用于将光吸收化合物的蒸汽沉积到生产光存储介质用的基材上的设备，其特征在于，染料可通过在低背景压力下加热而蒸发，并沉积到基材上。背景压力低于 10^{-1} Pa，优选低于 10^{-3} Pa，尤其优选低于 10^{-4} Pa。染料优选通过电阻加热或通过微波吸收加热。

- 10 特别是，本发明提供一种如上所述光数据载体，其中通式(I)的光吸收化合物连同，恰当的话，上述添加剂一起形成任选为无定形的信息层。就本发明目的而言，无定形是指，在光学显微镜下观察不到晶体并且在 X-射线衍射图中观察不到布拉格反射，只能观察到无定形晕圈。

- 15 除了信息层之外，其他层如金属层、电介质层和保护层也可存在于光数据存储器中。金属和电介质层用于，特别是，调节反射率和热吸收/保持。视激光波长而定，金属可以是金、银、铝、合金等。电介质层的例子是二氧化硅和氮化硅。保护层例如是光固化表面涂层、粘合剂层和保护膜。

粘合剂层可以是压敏的。

- 20 压敏粘合剂层主要由丙烯酸类粘合剂组成。例如 Nitto Denko DA-8320 或 DA-8310，公开在专利 JP-A 11-273147 中，可用于此目的。

光数据载体具有，例如，下列层结构(参见附图 1):透明的基材(1)、任选的保护层(2)，信息层(3)、任选的保护层(4)、任选的粘合剂层(5)、覆盖层(6)。

- 25 光数据载体的结构优选地:

- ✓ 包含优选透明的基材(1)，在基材表面上施涂了至少一个可用光，优选激光写入的可光写入信息层(3)、任选的保护层(4)、任选的粘合剂层(5)和透明覆盖层(6)。
 - ✓ 包含优选透明的基材(1)，在基材表面上施涂了保护层(2)、至少一个可用光，优选激光写入的信息层(3)、任选的粘合剂层(5)和透明覆盖层(6)。
 - ✓ 包含优选透明的基材(1)，在基材表面上施涂了保护层(2)和任选
- 30

的至少一个可用光, 优选激光写入的信息层(3)、任选的保护层(4)、任选的粘合剂层(5)和透明覆盖层(6)。

- ✓ 包含优选透明的基材(1), 在基材表面上施涂了至少一个可用光, 优选激光写入的信息层(3)、任选的粘合剂层(5)和透明覆盖层(6)。

或者, 光数据载体具有, 例如, 下列层结构(参见附图 2): 优选透明的基材(11)、信息层(12)、任选的反射层(13)、任选的粘合剂层(14)、另一优选透明的基材(15)。

- 10 或者, 光数据载体具有, 例如, 下列层结构(参见附图 3): 优选透明的基材(21)、信息层(22)、任选的反射层(23)、保护层(24)。

替代地, 该光数据载体的结构可

- 包含多个信息层, 中间优选地由适当层隔开。尤其优选的分隔层是光固化树脂、粘合剂层、电介质层或反射层。

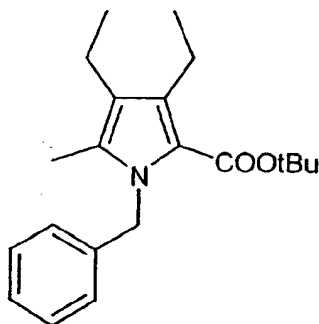
- 15 本发明还提供了本发明光数据载体, 其上已用蓝光, 特别是激光, 特别优选波长介于 360 ~ 460 nm 的激光写入。

下面的实施例举例说明本发明。

实施例

实施例 1

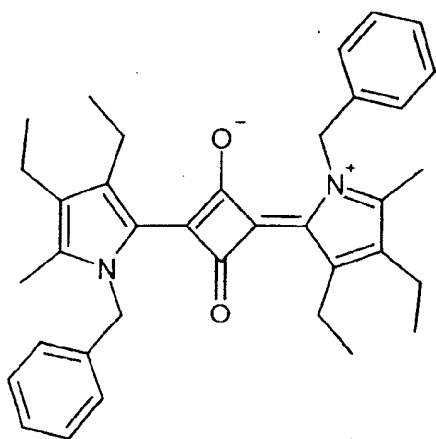
- 20 a) 将 4.75 g 2-甲基-3,4-二乙基吡咯-5-甲酸叔丁酯和 6.73 g 氢氧化钾粉末悬浮到 40 mL 二甲亚砜中, 并搅拌 1 h。随后滴加 3.42 g 苄基溴, 将溶液先在室温再搅拌 1 h, 然后在 70℃ 搅拌 30 min。悬浮液以 50 mL 水稀释, 以白色粉末形式沉淀出的下列通式



- 25 的产物被滤出并以水洗涤。干燥后获得 5.5 g(产率为 84%)产物, 熔点 = 75 ~ 77℃。

b) 将 5.43 g 来自 a) 的化合物和 0.80 g 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮在 20 mL 乙醇中的溶液与 0.5 mL 37% 浓度盐酸进行混合, 混合物回流 4 h。除去溶剂后, 残余物在乙醚中进行煮解, 沉淀的固体过滤出来, 并以乙醚洗涤。干燥后获得 2.5 g (产率为 47%) 下列通式绿色粉末

5



熔点=203℃(分解)

分子量 532.73

$\lambda_{\max}$ =590 nm(二氯甲烷)

10

ϵ =167000 l/mol cm

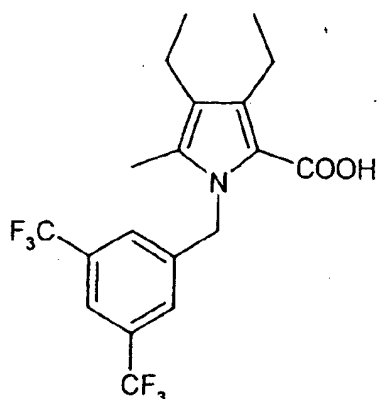
$\lambda_{1/2} \sim \lambda_{1/10}$ (长波长侧翼)=21 nm

$\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}| = 2 \text{ nm}$

实施例 2

a) 将 4.19 g 2-甲基-3,4-二乙基吡咯-5-甲酸乙酯和 3.37 g 氢氧化钾粉末在 30 mL 二甲亚砜中于 80℃ 搅拌 10 min。冷却后, 滴加 6.14 g 3,5-双三氟甲基苄基溴, 将溶液先在室温搅拌 1 h, 然后在 70℃ 搅拌 2 h。溶液以 200 mL 水稀释, 以二氯甲烷萃取, 然后产物以盐酸进行酸化而沉淀出来。过滤并以水洗涤, 干燥后获得 4.29 g (产率为 53%) 下列通式的产物

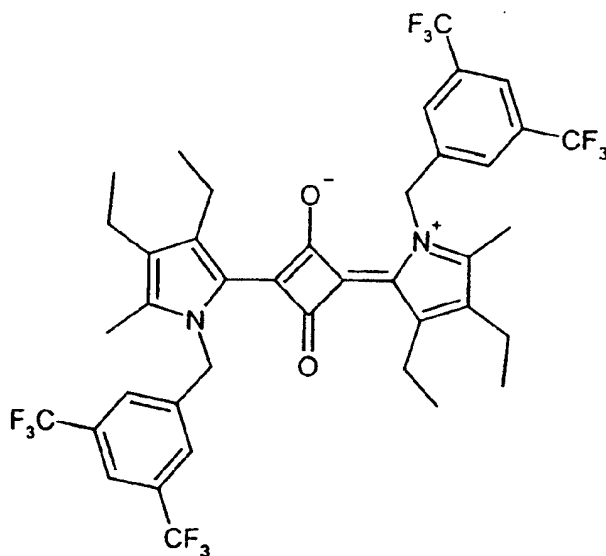
20



，呈无色粉末状，熔点=126~128℃。

b) 将 4.07 g 来自 a) 的吡咯化合物和 0.57 g 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮用于类似于实例 1b 的方法中，从而获得了 3.29 g (产率为 82%)

5 下列通式绿色粉末



熔点=185℃(分解)

分子量=804.73

10 $\lambda_{\max}$ =590 nm(二氯甲烷)

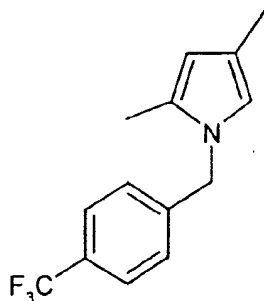
ϵ =184652 l/mol cm

$\lambda_{1/2} \sim \lambda_{1/10}$ (长波长侧翼)=19 nm

实施例 3

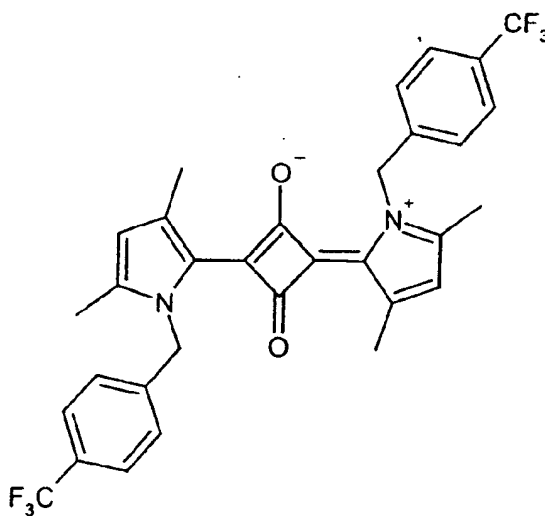
15 a) 采用类似于实例 2a 的方法，将 1.90 g 2,4-二甲基吡咯、2.24 g 氢氧化钾粉末和 4.78 g 4-三氟甲基苄基溴在 20 mL 二甲亚砜中进行反

应。反应完成后，溶液以 300 mL 水稀释，产物以二氯甲烷萃取。将有机相用硫酸钠干燥并过滤。除去溶剂后，获得 4.8 g(产率为 95%)产物，呈褐色树脂状，具有通式



5

b)将 1.77 g 来自 a)的产物和 0.4 g 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮按照类似于实例 1b 的方法进行反应。冷却后，产物在 400 mL 二异丙基醚中进行沉淀，过滤后获得 0.2 g 产物



10

滤液进行蒸发并在二氧化硅上以二氯甲烷为洗脱剂进行色谱处理。在除去溶剂后，第一紫色级分进一步产出 0.72 g 产物。总收率:0.92 g(产率为 45%)。

熔点=220℃(分解)

分子量 584.57

$\lambda_{\max}$ =577 nm(二氯甲烷)

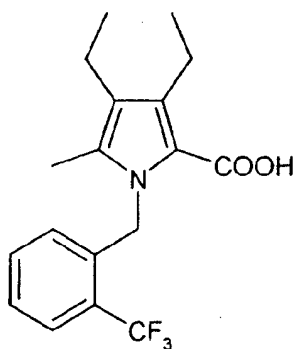
ϵ =139000 l/mol cm

15

$\lambda_{1/2} \sim \lambda_{1/10}$ (长波长侧翼)=20 nm

实施例 4

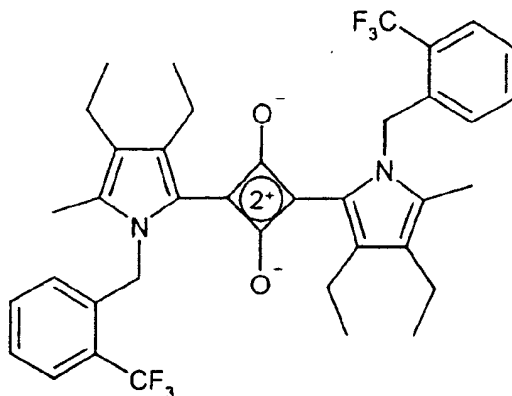
- 5 a)将 4.19 g 2-甲基-3,4-二乙基吡咯-5-甲酸乙酯和 3.37 g 氢氧化钾粉末在 20 mL 二甲亚砜中于 80℃ 搅拌 10 min。冷却后，滴加 4.78 g 2-三氟甲基苄基溴，将溶液先在室温再搅拌 1 h，然后在 70℃ 搅拌 3 h。溶液以 300 mL 水稀释，以二氯甲烷萃取，然后产物以盐酸进行酸化而沉淀出来。过滤并以水洗涤，干燥后获得 3.80 g(产率为 56%)下列通式的产物



10

，呈无色粉末状，熔点=124~126℃。

- 15 b)将 3.39 g 来自 a)的化合物和 0.57 g 3,4-二羟基-3-环丁烯-1,2-二酮在 20 mL 乙醇中与 0.5 mL 37% 浓度盐酸混合，化合物回流 4 h。冷却后，沉淀的固体经过滤，以二异丙基醚洗涤。干燥后获得 2.58 g(产率为 77%)绿色粉末，具有通式



熔点=206℃(分解)

分子量 668.73

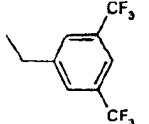
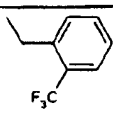
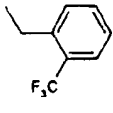
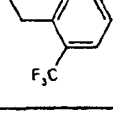
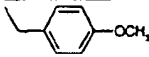
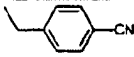
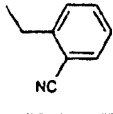
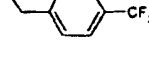
$\lambda_{\max}=588 \text{ nm}(\text{丙酮})$

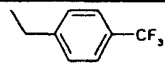
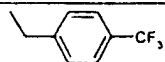
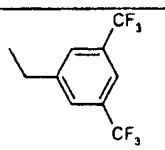
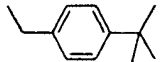
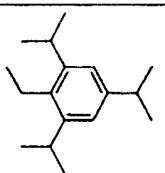
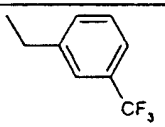
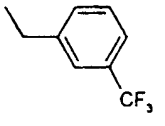
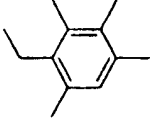
$\varepsilon=202000 \text{ l/mol cm}$

$\lambda_{1/2} \sim \lambda_{1/10}(\text{长波长侧翼})=22 \text{ nm}$

$\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}| = 1 \text{ nm}$

- 5 另外的合适的方酸类染料示于表格中。它们是通过类似的组分和方酸类染料的制备方法制取的。

实施 例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\lambda_{\max}$ /nm ¹⁾	ε / l/mol cm	$\lambda_{1/2}-\lambda_{1/10}$ /nm ²⁾	$\Delta\lambda$ ³⁾
1		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	590	167 000	21	2
2		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	590	184652	19	
3		CH ₃	H	CH ₃	577	139 000	20	
4		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	588	202 000	22	1
4a		CH ₃	C ₂ H ₅	Ph-C ₆ H ₅				
4b		CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	583			
5	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	587			
6	C ₃ H ₁₁	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	588	189 000	21	
7		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	587	184 000	20	
8		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	591	198 000	21	
9		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	589	148 000	20	
9a		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	589			
10		CH ₃	H	C ₂ H ₅	578			

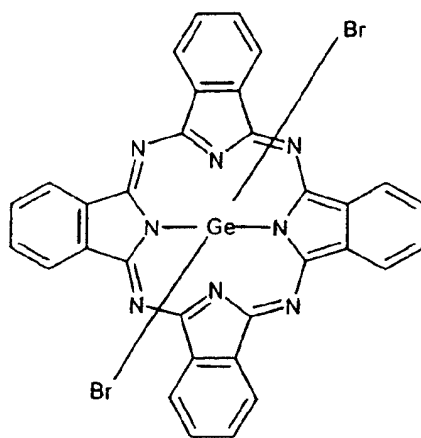
实施 例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	$\lambda_{\max}$ /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{12}-\lambda_{110}$ /nm ²⁾	$\Delta\lambda$ ³⁾
11		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	588	187 000	18	1
12		CH ₃	COCH ₃	C ₂ H ₅	578			
13		CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	577			
14		CH ₃	H	CH ₃	591	185 000	19	
15		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	589	146 000		1
16		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	599	149 000	26	0
17		CH ₃	COCH ₃	C ₂ H ₅	605			
17a		CH ₃	COCH ₃	C ₂ H ₅	578			
18		CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	595			
19	H	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	568			
19a	H	CH ₃	COOC ₂ H ₅	CH ₃	563			

¹⁾除非另外指出，在丙酮中

²⁾在长波长侧翼

³⁾ $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}|$

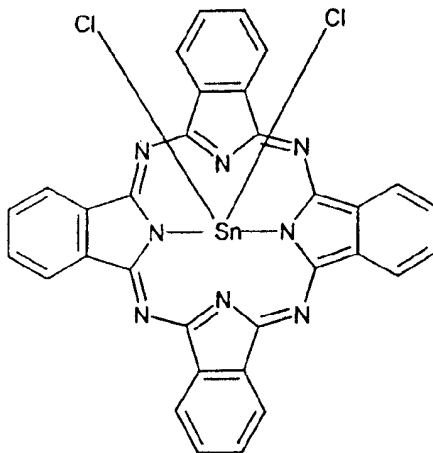
实施例 20



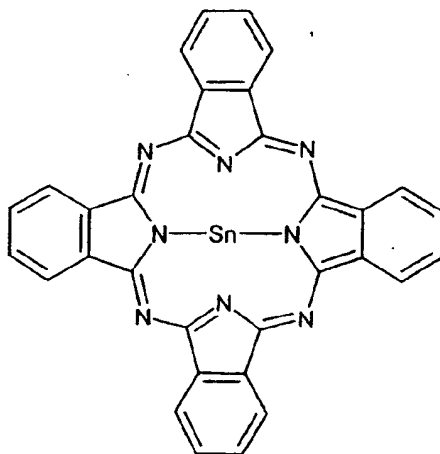
将染料酞菁二溴化锗(GeBr_2Pc)在高真空(压力 p 近似于 2×10^{-5} mbar)下从电阻加热的钼船中以约 5 埃/s 的速率蒸汽沉积到预制沟纹的聚碳酸酯基材上。层厚为约 55 nm。预制沟纹的聚碳酸酯基材是通过注塑制造的盘片。盘片的直径是 120 mm, 其厚度是 0.6 mm。在注塑方法中产生的沟纹结构具有约 $1 \mu\text{m}$ 的道间距, 沟纹的深度和沟纹半高宽度分别为约 150 nm 和约 260 nm。带有作为信息载体的染料层的盘片通过蒸汽沉积被镀以 100 nm Ag。随后, 通过旋涂施加一层紫外固化丙烯酸酯涂层并利用紫外光灯固化。盘片利用安装在光学试验台上的动态写入试验装置进行试验, 包括用以发生线性偏振激光的 GaN 二极管激光器($\lambda=405 \text{ nm}$)、偏振-敏感的射束分离器、 $\lambda/4$ 板和移动悬吊式采集镜头, 具有数值孔径 $\text{NA}=0.65$ (执行器镜头)。从盘片反射的光借助上述偏振-敏感射束分离器被从光束路径中取出并借助象散透镜聚焦到四象限检测器上。在线速度 $V=5.00 \text{ m/s}$ 和写入功率 $P_w=13 \text{ mW}$ 条件下, 测得信噪比 $C/N=41 \text{ dB}$ 。写入功率是以脉冲顺序的形式施加的, 其间盘片被交替地用先上述写入功率 P_w 辐照 $1 \mu\text{s}$, 随后用读出功率 $P_r=0.44 \text{ mW}$ 辐照 $4 \mu\text{s}$ 。盘片以此种脉冲顺序辐照, 直至它完成一周的旋转。随后, 按此方式产生的标记以读出功率 $=0.44 \text{ mW}$ 读出, 并测定上述信噪比 C/N 。

实施例 21

9.95 g 下列通式的酞菁二氯化锡



- 5 在 125 mL 吡啶中的溶液在室温与 4.9 g 四氢硼酸钠进行混合。混合物在回流(115℃)下搅拌 75 min, 并慢慢冷却到 90℃。在此温度, 慢慢滴加 100 mL 水。随后, 混合物再回流 30 min, 冷却至室温, 然后抽滤。滤饼以 200 mL 甲醇搅拌, 抽滤并以甲醇洗涤至洗涤水变清。以 50 mL 水洗涤后, 将其在 30℃、减压下干燥。于是, 获得 4.03 g(产率为 63%)
- 10 下列通式的蓝色粉末



- 将 1.6 g 该产物在 32 mL 预先在分子筛上干燥过的氯苯中, 在室温下与 0.2 mL 溴在 10 mL 氯苯中的溶液在搅拌下混合。随后, 混合物在
- 15 70~75℃搅拌 1 h, 温度很快升高到 90℃。冷却至室温后, 混合物进行抽滤, 以甲苯洗涤, 直至洗涤水变清, 随后以甲醇洗涤至洗涤液变为

基本上无色,然后在 30℃、减压下干燥。于是,获得 1.46 g(产率为 74%)
下列通式的蓝色粉末

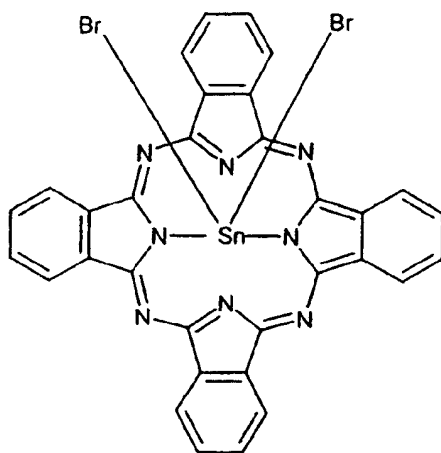


图 1

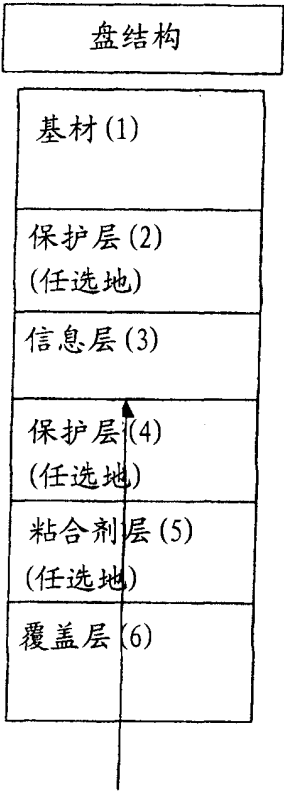
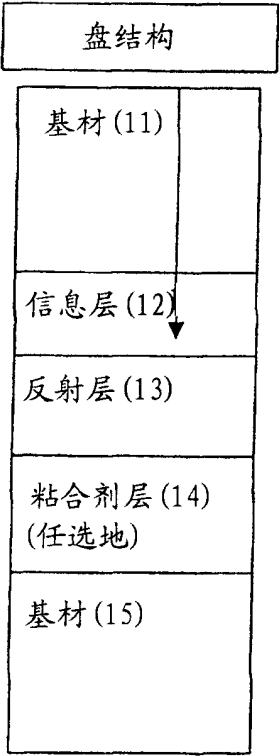


图 2



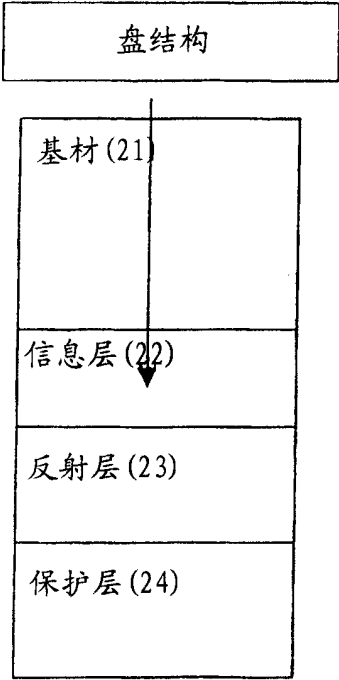


图 3