



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0095402
 (43) 공개일자 2007년09월28일

(51) Int. Cl.

G11B 7/245(2006.01) G11B 7/256(2006.01)

- (21) 출원번호 10-2007-7018407
- (22) 출원일자 2007년08월10일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2007년08월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/IL2006/000051
 국제출원일자 2006년01월12일
- (87) 국제공개번호 WO 2006/075327
 국제공개일자 2006년07월20일
- (30) 우선권주장
 60/643,112 2005년01월12일 미국(US)
 60/696,811 2005년07월07일 미국(US)

(71) 출원인

멤파일 인크.

미국 19801 델라웨어주 월밍톤 엔. 마켓 스트리트
 1313 스위트 5100 피에이취에스 코퍼레이트 서비
 스, 인크. 내

(72) 발명자

셉웨이, 앤드류

이스라엘 92542 예루살렘 하팔마크 스트리트
 28/14

엘퍼트, 오르탈

이스라엘 96182 예루살렘 하아라짐 스트리트 16
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

김영, 양영준

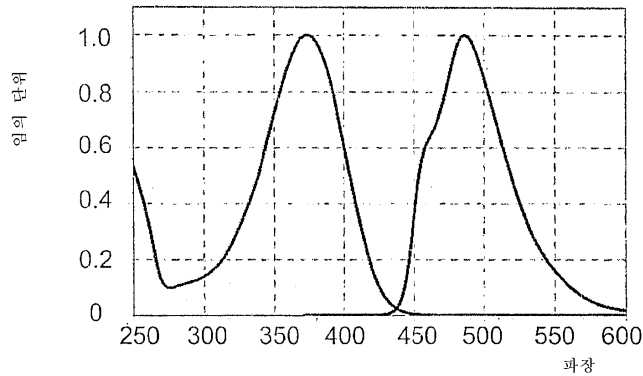
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 데이터 저장용의 개량된 디스크

(57) 요약

중합체성 광색성 매체 내 기들 사이의 협동이 향상된 기록 효과에 대한 근거를 제공한다. 상기 협동은 고농도로 존재하는 광색성 기들 사이에 존재할 수 있다.

대표도 - 도8



(72) 발명자

살로몬, 야이르

이스라엘 96400 예루살렘 비쳐 스트리트 33/1

그린발트, 모세

이스라엘 62999 텔-아비브 지크론 야아코브 14

리트워크, 아리엘

이스라엘 47247 라마트 하샤론 세스헤트 하야밈 스트리트 11

특허청구의 범위

청구항 1

발색성 기가 흡수 스펙트럼과 발광 스펙트럼 사이에 5-20%의 최소 중첩을 갖는, 고농도 광학 메모리에서 활성 발색성 기의 용도.

청구항 2

- i. 최소 중첩을 갖는 활성 발색단을 사용하고;
- ii. 중합체-기재 광색성 매체 중 화학 기들 사이의 협동을 가능하게 하는 조건을 제공하는 것을 포함하는, 중합체-기재의 광색성 매체에서 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 광-유도된 변환을 향상시키는 방법.

청구항 3

- i. 최소 중첩을 갖는 활성 발색단을 사용하고;
- ii. 광색성 매체에서 고농도의 활성 광색성 기를 생성하는 조건 하에 매체를 중합시키는 것을 포함하는, 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 향상된 광-유도된 변환을 갖는 광색성 매체의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 중합체-기재의 광색성 매체에서 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 광-유도된 변환을 향상시키기 위해 고농도의 활성 광색성 기를 갖는 매체를 제공하는 것을 포함하는 방법.

청구항 5

제 2 내지 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 매체가, 광색성 기와 상호작용하거나 그들의 미세환경에 영향을 주어 광색성 기의 향상된 광-유도된 변환을 제공하는 비-광색성 첨가제를 포함하는 방법.

청구항 6

활성 발색단이 10%(중량%)를 초과하는 농도로 상기 중합체성 물질에 포함되는 것을 특징으로 하는, 중합체성 지지 물질 및 상기 지지 물질에 결합된 활성 발색단을 포함하는 광색성 매체.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 활성 발색단이 상기 지지 물질 내에 실질적으로 균질하게 분포되어 있는 광색성 매체.

청구항 8

제 6 또는 7 항에 있어서, 상기 활성 발색단이 상기 지지 물질 내에 실질적으로 불균질하게 분포되어 있는 광색성 매체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 활성 발색단이, 무의미한 농도의 상기 활성 발색단을 갖거나 그를 갖지 않는 부분에 의해 분리된 고농도의 불연속 부분에 분포되어 있는 광색성 매체.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 활성 발색단이 고농도의 상기 불연속 부분에 의해 각각 형성된 공간을 두고 떨어져 있는 클러스터로 분포되어 있는 광색성 매체.

청구항 11

제 6 내지 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 발색단이 상기 중합체에 화학적으로 결합되어 있는 광색성 매체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 광색성 매체가 단량체와 공중합된 중합가능한 활성 발색단 단량체를 포함하는 공중합체인 광색성 매체.

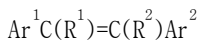
청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 광색성 매체가 중합가능한 활성 발색단 단량체를 포함하는 중합체인 광색성 매체.

청구항 14

제 6 내지 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 발색성 기가 하기 화학식 (I)의 스티벤 유도체인 광색성 매체.

<화학식 I>

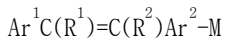


(상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 $-\text{C}_{1-6}$ 알킬, $-\text{OC}_{1-6}$ 알킬, $-\text{SC}_{1-6}$ 알킬 및 $-\text{C}_{1-6}\text{OH}$, 티올 및 그의 염, $\text{NR}'\text{R}''$ (R' 및 R'' 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬임)에서 선택된 하나 이상의 기로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 페닐기이고; R^1 및 R^2 는 $-(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ (n 은 0, 1 또는 2임)에서 선택된 니트릴, 할라이드, 카르복실산, 그들의 에스테르, 또는 $-(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ (n 은 0, 1 또는 2)에서 선택된 니트로 화합물에서 선택된 치환체이다.)

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 발색단이 하기 화학식 (II)를 갖는 활성 발색단 단량체인 광색성 매체.

<화학식 II>



(상기 식에서, Ar^1 , Ar^2 , R^1 및 R^2 는 제 13 항에 정의된 것과 같고, M 은 중합가능한 단량체성 잔기이다.)

청구항 16

제 15 항에 있어서, M 이 아크릴계 단량체인 광색성 매체.

청구항 17

제 15 항에 있어서, M 이 메틸메타크릴레이트 또는 메틸아크릴레이트인 광색성 매체.

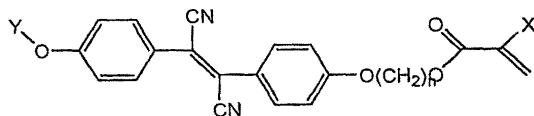
청구항 18

제 14 항에 있어서, M 이 스티렌인 광색성 매체.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기 활성 발색단 단량체가 하기 화학식 (III)의 것인 광색성 매체.

<화학식 III>

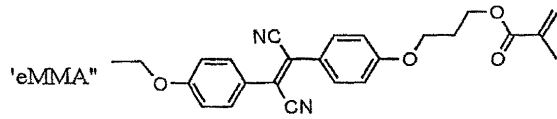


(상기 식에서, X 는 메틸 또는 수소이고; n 은 2 내지 7의 정수이며; Y 는 수소 또는 할로겐으로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다.)

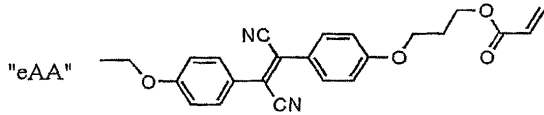
청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 활성 발색단 단량체가 하기 화학식 (IV) 및 (V)로부터 선택되는 광색성 매체.

<화학식 IV>



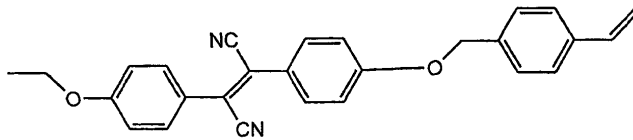
<화학식 V>



청구항 21

제 15 항에 있어서, 상기 활성 발색단 단량체가 하기 화학식 (VI)의 것인 광색성 매체.

<화학식 VI>



(상기 식에서, Y는 수소 또는 할로젠으로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다.)

청구항 22

제 6 내지 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 발색단이 높은 스토크스 이동을 갖는 것인 광색성 매체.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 스토크스 이동이 100 nm를 초과하는 광색성 매체.

청구항 24

활성 발색단이 10%(중량%)를 초과하는 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 활성 발색단을 포함하는 광색성 매체.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 3-차원 광학 메모리에서 기록 및 판독을 개량하기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 3D 비트식 광학 저장시에는, 매체의 볼륨을 사용해 데이터를 저장한다. 데이터의 판독시에는, 3 차원의 각 점이 개별적으로 어드레스되어, US 5,268,862, WO 99/23650 및 US2005/0078591A1에 개시된 것과 같이 그 상태에 따라 신호를 제공한다. 광학 저장 기술에 대한 개관을 위해, 문헌[Burr, SPIE Conference on Nano- and Micro-Optics for Information Systems August 4, 2003 Paper 5225-16]을 참고하라. 상기 신호는 3D 화소 자체의 크기 때문에 매우 작으며, 상기 신호가 형광일 경우, 이는 또한 모든 방향으로 동일하게 방사되어, 그 전체로서 수집될 수 없는 신호를 초래한다. 따라서, 매체 중 활성 발색단 농도를 최대화하는 것이 중요한데, 그 이유는 이것이 매체에 의해 생성된 신호를 실질적으로 증가시킬 것이기 때문이다.

- <3> 다양한 치환된 스틸벤을 활성 매체로 이용하는 3-차원 메모리 장치가 WO 03/070689에 개시되어 있다. 상기 활성 매체가 데이터 기록을 위해 광조사되고, 거기에서 형광을 측정함으로써 판독이 수행된다. 유감스럽게도, 형광 염료는 커다란 공액계를 가지고 있고 다수의 형광 염료가 이온성 화합물이라는 사실로 인해 고도로 불용성 물질인 경향이 있다. 그 결과, 디스크 제조용 조성물 및 디스크 자체가 상 분리 및 염료 물질의 결정화에 대하여 불안정할 수 있어 불균일한 디스크를 초래할 수 있다. 약간의 용해도 향상이 적절한 반대-이온의 선택, 분자 구조에 가용화 치환체의 부가, 및 상기 매체 매트릭스의 적절한 가공에 의해 이루어질 수 있다. 그러나, 매우 높은 농도의 발색단을 포함하면서 필요한 광학 성질 및 수명을 유지하는 디스크 매체는 수득하기가 극히 어렵다.
- <4> 3D 데이터 저장 솔루션은 또한 그 안에 데이터 패턴의 형성에 관련한 문제점이 있다. 매체 내 기록되지 않은 지점을 기록된 지점으로 변형시키는 데 사용되는 비선형 광학 공정은 상업화가 곤란한 높은 레이저 전력을 필요로 하고, 데이터가 빛에 의해 기록된다는 사실은 그 해상도를 제한하므로, 데이터 밀도 및 간접적으로 전송 속도를 제한한다 (디스크가 회전될 수 있는 속도에 한계가 존재하므로). 광색성 매체의 또 하나의 단점은 파괴적인 판독이다. 그 결과는 근본적으로, 데이터 지점이 판독될 때마다 일어나는 소량의 "기록"이다. 결과적으로, 제한된 횟수의 판독 사이클 후, 데이터는 사실상 지워질 수 있다.
- <5> **발명의 요약**
- <6> 본 발명에 따르면, 고농도의 발색단, 특히 활성 발색단을 갖는 광학 데이터 매체가 제공된다. 그러한 매체는 이하에 더 설명하는 바와 같이, 데이터의 향상된 기록을 용이하게 한다. 하나의 광-활성화된 기가 또 다른 인접한 기의 빛에 대한 반응성을 향상시키는, 상기 광색성 매체 내 상이한 활성 기들 사이의 협동이 가능하여 향상된 기록 효과에 대한 근거를 제공할 수 있다. 형광 광학 메모리를 위해 바람직한 발색단(즉, 활성화된 기로부터 형광 발광을 측정함으로써 데이터가 판독되는 것)은 흡수 스펙트럼과 형광 스펙트럼의 사이에 최소한의 중첩이 존재하도록 하는 것이다.
- <7> 광색성 매체에서 기록 능력을 향상시키는 방법이 제공된다. 또한, 데이터 저장을 위해 유용한 개질된 광색성 매체가 제공된다. 중합체-기재의 광색성 매체에서 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 광-유도된 변환을 향상시키기 위한 방법은 상기 매체 중의 화학적 기들 사이의 협동을 가능하게 하는 조건을 제공하는 것을 포함한다.
- <8> 본 발명의 하나의 구현예에 의하면, 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 광-유도된 변환이 개선된 중합체-기재의 광색성 매체를 제조하는 방법이 제공되며, 상기 방법은 상기 매체 중에 고농도의 활성 광색성 기를 생성하는 조건 하에서 상기 매체를 중합시키는 것을 포함한다.
- <9> 본 발명에 의하면, 고농도의 활성 광색성 기를 갖는 매체를 제공하는 것을 포함하는, 중합체-기재 광색성 매체에서 활성 광색성 기의 하나의 상태에서 다른 상태로의 광-유도된 변환을 향상시키는 방법이 또한 제공된다.
- <10> 특별한 구현예는 3-차원 광학 메모리에서 데이터 새김의 향상이다.
- <11> 본 발명의 광색성 매체에서 높은 발색단 농도에서의 효율적인 형광 판독을 위한 중요한 고려사항은 흡수-발광 중첩(overlap)의 감소에 있다. 즉, 스토크스 이동(Stokes shift), 즉 흡수 스펙트럼의 피크와 발광 스펙트럼의 피크 사이의 차이가 비교적 크고/또는 두 피크 중 하나의 폭 또는 양자의 폭이 좁아야 한다. 상기 발색단의 흡수-발광 스펙트럼 사이의 중첩은 다층 광학 저장의 경우 실질적으로 70% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 경우에 따라서는 35% 미만, 가장 바람직하게는 20% 미만이어야 한다.
- <12> 상기 정의된 것과 같이 제조되거나 수득된 중합체-기재의 광색성 매체가 본 발명에 의해 또한 제공된다. 상기 중합체-기재의 광색성 매체를 포함하는 3-차원 저장 매체가 또한 제공된다.
- <13> "중합체-기재의 광색성 매체"라는 용어는 예를 들면 자외선(UV), 가시광선 또는 근적외선(IR) 광의 조사와 같은 적절한 파장의 전자기파 조사시 광색성 기의 상태가 하나의 상태에서 다른 상태로 변화할 수 있는 광색성 기를 포함하는 중합체성 매체를 의미한다. 상태의 변화는 시스 및 트랜스 배열 사이, 스피로피란과 메로시아닌 형태 사이, 디아틸에텐 및 풀자이드(fulgides)의 "개방" 및 "폐쇄" 형태 사이, 페녹시나프타센 퀴닌의 두 형태 사이의 스위치 또는 광조사에 대한 반응성 또는 위치성에 변화를 초래하는, 예를 들면 아조벤젠에서의 배향 변화일 수 있다. 중합체-기재의 광색성 매체에는 표지(mark)를 새길 수 있으며, 표지되지 않은 영역에서와는 광학적 상호작용이 상이하다. 상기 표지의 치수는 통상적으로 빛을 초점 맞추는 능력에 의해 정해지며 광색성 매체에서 관심의 영역이듯이 전형적으로 파장 또는 파장 이하의 치수이다. 중합체-기재의 광색성 매체는, 이하에 상

술하는 것과 같이, 광색성 잔기를 갖는 단량체(광색성 단량체)의 중합 또는 광색성 단량체와 비-광색성 단량체의 공중합에 의해 제조될 수 있다. 상기 중합체는 다양한 종류의 것일 수 있다. 바람직한 중합체는 아크릴계 중합체이다.

- <14> "향상된 광-유도된 변환"이라는 용어는 향상되지 않은 경우에 비하여 더 빠른 속도에서 일어나거나, 보다 적은 광 조사 펄스 또는 더 짧은 펄스를 필요로 하거나 더 낮은 광속을 필요로 하는 광색성 기 상태의 광-유도된 변화를 의미한다.
- <15> 경우에 따라 "활성 발색단"이라고도 일컬어지는 "광색성 기"라는 용어는 전자기파 조사-유도된 변화 후에, 상기 정의된 방식으로, 광색성 매체의 위치(locality)를 비-표지로부터 기록된 표지된 위치의 상태로 또는 그 반대로의 변화를 초래하는 기를 의미한다. 활성 발색단은 전형적으로 UV, 가시광선 또는 근적외선 (이에 제한되지 않음)인 전자기파 조사에 반응성이어서, 그 상태가 변화할 수 있는 발색단이다. 활성 발색단은 적어도 2 가지 상태를 가지며 스위치 백(switch back) 또는 다른 상태로의 스위치와는 다르게 하나의 과정에서 하나의 상태에서부터 다른 상태로 스위치된다. 광학 저장 매체의 경우, 상기 두 상태 사이, 예를 들면 주어진 매우 작은 볼륨 부분에서 첫 번째 및 두 번째 이성체 형태 사이의 농도 비는 데이터 단위를 나타낼 수 있다. 데이터의 판독은 활성 발색단의 상이한 상태에 따라 상이한 광학 반응의 측정을 통해 수행될 수 있으며, 그러한 광학 반응은 상기 매체의 주어진 3-차원 위치에서의 광 산란 또는 형광일 수 있다.
- <16> "고농도"라는 용어는 5%(중량%)를 초과하는, 바람직하게는 10, 20%, 30%, 40% 또는 심지어 50%를 초과하는, 가장 바람직하게는 60% 이상, 경우에 따라서는 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상의 농도를 의미한다. 상기 중량% 농도는 매체 중 단량체의 총 중량과 대비하여 광색성 잔기를 갖는 단량체의 총 중량에 기초해 계산된다.
- <17> "협동 효과"라는 용어는, 기록 감도에서 비-선형적 양(+)의 증가가 활성 발색단의 농도 증가에 의해 초래되는 효과를 의미한다.
- <18> 본 발명의 구현예에 따라 독특하게, 종래 기술 매체에서 수득된 농도보다 실질적으로 높은 활성 발색단의 농도를 갖는 광색성 매체가 제공된다. 상기 활성 발색단은 각 볼륨 단위에서 활성 발색단의 농도가 실질적으로 동일하도록 매체 전체에 균질하게 분포될 수 있다. 또는, 상기 개질된 광색성 매체는 광색성 물질을 함유하지 않는 영역 또는 보다 낮은 농도의 활성 발색단 영역에 의해 분리된 보다 높은 농도의 활성 발색단의 위치를 포함하는 불균질 매체일 수도 있다. 상기 매체는 후술하는 "나노-입자" 및 "부분 용매화(solvatation)"라 일컬어지는 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 화학적 불균질성으로부터의 중요한 요건은 상기 불균질 특징부의 규모가 신호를 보내는/상호작용하는 빛의 파장보다 실질적으로 작을 것이라는 점이다. 이러한 요건이 부합될 경우, 그 화학적으로 불균질한 매체는 광학적으로 균질하며, 상기 매체를 통과하는 빛은 화학적 불균질성에 의해 일탈을 겪지 않는다.
- <19> 3-차원 (3D) 광학 메모리의 부품일 수 있는 광색성 매체 중 발색단의 매우 높은 농도의 사용은 매체의 데이터 판독 및 기록을 위해 유리하다. 상기 장점은 아마도 신호가 방출되는 초점에서 더 많은 수의 활성 발색단으로부터 및 이웃하는 광색성 기들 사이의 협동 효과로부터 발생한다.
- <20> 즉, 본 발명은 중합체성 지지 물질(supporting substance) 및 상기 지지 물질에 결합된 활성 발색단을 포함하는, 특히, 그러나 배타적이지는 않게, 데이터 저장용으로 의도된, 개량된 광색성 매체에 관한 것이다. 하나의 구현예에 따르는 광색성 매체는 활성 발색단이 5%(중량%)를 초과하는, 바람직하게는 10, 20%, 30%, 40% 또는 심지어 50%를 초과하는, 가장 바람직하게는 60% 이상, 경우에 따라서는 70% 이상, 바람직하게는 80% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상인 중량 백분율 농도로 상기 중합체성 물질에 포함되는 것을 특징으로 한다.
- <21> 또 다른 구현예에 따르는 광색성 매체는 상기 중합체성 물질이 활성 발색단의 미세환경을 변화시키는 비-활성 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <22> 상기 중합체성 물질은 전형적으로 근본적으로 투명한 매체이다. 상기 근본적으로 투명하다는 것은 전자기파 조사의 실질적 부분이 흡수 또는 산란되지 않고 그를 통해 투과될 것임을 의미한다.
- <23> 발색단 농도의 증가는 발색단을 중합가능한 단량체성 잔기에 결합시킴으로써 그 발색 특성을 변화시키지 않는 위치에서 발색단 구조를 화학적으로 개질함으로써 이루어질 수 있다. 이러한 방식으로, 개질된 단량체가 제조되고, 상기 개질된 단량체를 중합시킴으로써 또는 상기 개질된 단량체를 다른 단량체와 함께 공중합시킴으로써, 광색성 기가 중합체성 매트릭스에 계류되거나 또는 중합체성 골격 내에 결합된 중합체가 제조된다. 본 발명의

구현예에 의해, 상기 중합체는 중합가능한 활성 발색단 단량체로 이루어진 단독중합체이다. 또한, 발색성 기의 농도 증가는, 각각이 단량체 용액 중 약간 상이한 용해도 특성을 갖는 상이한 개질된 단량체의 사용을 통하여 이루어질 수 있다. 이 때, 상기 광색성 매체 중 염기성 발색성 잔기의 총 농도는 모두 동일한 염기성 발색성 잔기를 갖는 약간 상이한 화합물의 농도의 합이다.

<24> 바람직하게는, 상기 중합체는 활성 발색성 기가 하기 화학식 (I)의 스티벤 유도체인 폴리메틸메타크릴레이트계 중합체이다:

화학식 I

<25> $Ar^1C(R^1)=C(R^2)Ar^2$

<26> 상기 식에서, Ar^1 및 Ar^2 는 $-C_{1-6}$ 알킬, $-OC_{1-6}$ 알킬, $-SC_{1-6}$ 알킬 및 $-C_{1-6}OH$, 티올 및 그의 염, NR^1R^2 (R^1 및 R^2 은 독립적으로 수소 또는 C_{1-6} 알킬임)에서 선택된 하나 이상의 기로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 페닐기이고; R^1 및 R^2 는 $-(CH_2)_nCN$ (n 은 0, 1 또는 2임)에서 선택된 니트릴, 할라이드, 카르복실산, 그들의 에스테르, 또는 $-(CH_2)_nNO_2$ (n 은 0, 1 또는 2)에서 선택된 니트로 화합물에서 선택된 치환체이다.

<27> C_{1-6} 알킬은 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸 뿐만 아니라 펜틸 기일 수 있고; 상기 니트릴은 바람직하게는 $-CN$ 기이고 상기 니트로 화합물은 바람직하게는 $-NO_2$ 기이다.

<28> 본 발명에 따라 유용한 중합가능한 활성 발색단 단량체는 바람직하게는 하기 화학식 (II)의 화합물이다:

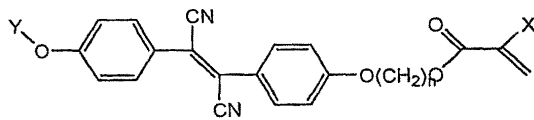
화학식 II

<29> $Ar^1C(R^1)=C(R^2)Ar^2-M$

<30> 상기 식에서, Ar^1 , Ar^2 , R^1 및 R^2 는 위에서 정의된 것과 같고, M은 중합가능한 단량체성 잔기이다. M의 구체적인 예는 메틸메타크릴레이트(MMA) 및 메틸아크릴레이트(MA) 유도체와 같은 아크릴계 단량체 또는 스티렌계 단량체이다.

<31> 예시적인 광색성-개질된 단량체는 하기 화학식 (III)의 것들이다:

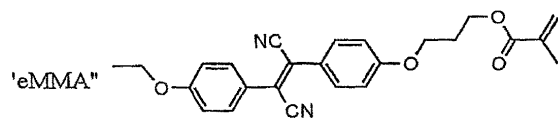
화학식 III



<32>
 <33> 상기 식에서, X는 메틸 또는 수소이고; n은 2 내지 7의 정수이며; Y는 수소 또는 할로젠으로 치환된 또는 비치환된 탄소수 1 내지 8의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 잔기이다.

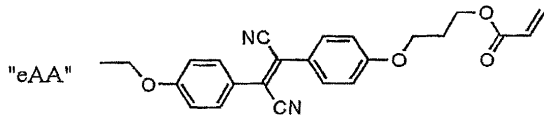
<34> 특별한 예는 하기 화학식 (IV) 및 (V)의 중합가능한 활성 발색단 단량체이다 (여기에서 각각 "eMMA" 및 "eAA"라고 함):

화학식 IV



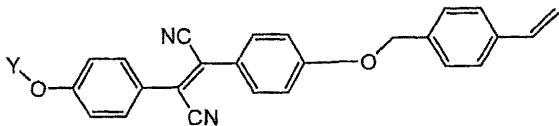
<35>

화학식 V



- <36>
- <37> 또 다른 예는 하기 화학식 (VI)의 스티렌계 단량체이다:

화학식 VI



- <38>
- <39> 상기 식에서, Y는 상기 정의된 것과 같다. 바람직한 스티렌 유도체는 Y가 에틸인 것이다.
- <40> 이미 위에서 지적한 바와 같이, 광색성 기는 바람직하게는 작은 흡수-발광 중첩을 갖거나 중첩을 갖지 않는 것이 바람직하다.
- <41> 화학식 (III)의 각 화합물 내 약간 상이한 Y는, 비 발색성 지지 물질 내에 보다 높은 농도의, 바람직하게는 이미 앞에서 설명한 것과 같이 치환된 스티벤인 염기성 발색성 잔기를 도입할 수 있게 한다.
- <42> 본 발명에 따르면, 활성 발색단은 비발색성의 중합체성 지지 매체에, 상기 매체가 비 광색성의 지지 매체에 의해 분리된 고농도의 활성 발색단의 불연속 부분을 포함하도록 불균질 분포로 결합될 수 있다. 단량체성 활성 매체의 형태인 활성 매체는 유사한 단량체와 함께 상이한 비상용성 중합체 내에 도입됨으로써 상호침투성 그물구조(IPN)를 형성한다. 특히, 적절한 단량체(메타크릴산 또는 아크릴산의 메틸 에스테르)와 함께 "eMMA" 또는 "eAA"가 폴리스티렌 내에 도입되어, 스티렌 그물구조 내 "eMMA" 또는 "eAA"의 상호침투성 그물구조를 형성하는데, 스티렌 그물구조는 중합체성 발색단인 "eMMA" 또는 "eAA"에 대한 구조 골격으로 작용한다.

발명의 상세한 설명

- <53> 언급된 바와 같이, 본 발명은 활성 발색단의 농도가 증가될 수 있지만, 반드시 균질한 방식은 아닌, 개질된 광색성 매체를 제공한다. 활성 발색단의 고농도는 100%일 수 있으며, 즉, 전체 매체가 활성 발색단으로 이루어진다. 광색성 매체 중 매우 고농도의 활성 발색단의 사용은 광색성 매체에 유익하다. 상기 광색성 매체가 3-차원 (3D) 광학 메모리의 일부분일 경우, 상기 고농도는 데이터 기록 특성에 두드러진 개선(선형적인 개선에 추가하여)을 제공한다. 발색단 농도의 증가는 데이터 기록 및/또는 데이터 해상도를 위해 필요한 전력의 단순한 증가보다 더 효율적이다.
- <54> 이론에 구애되기를 원치 않지만, 본 발명을 예를 들면 3D 광학 메모리에서 데이터 저장에 이용할 경우, 광색성 매체 중 고농도의 여기가능한 발색단의 존재시에 두 가지 현상이 나타난다: 축적된 열 효과 (ATE) 및 다른 발색단 협동 효과. 함께, 여기가능한 발색단의 농도 증가에 의해 기록 감도에 있어서 비-선형적인 양의 증가가 일어나는 협동성으로 정의된다. 본 발명의 구현에는, 3-차원 (3D) 광학 메모리의 부분일 수 있는 본 발명에 따르는 활성 발색단이 도입된 광색성 매체에서 상기 효과의 하나 또는 양자를 이용할 수 있다. ATE 및 다른 협동 효과의 양자에 공통적인 기본 메카니즘은 이웃하는 협동 효과이며, 여기에서 이웃하는 발색단들은 서로에게 영향을 주어 기록 속도(예를 들면, 적절한 전자기파 조사 하에, 하나의 형태에서 다른 형태로 활성 발색단이 이성체화되는 속도)를 증가시킨다.
- <55> 발색단이 적절한 분자 이동 자유도를 갖는 적절한 화학 기에 의해 둘러싸이고 이동성에 영향을 주는 중합체 사슬에 연결되도록 매트릭스를 디자인함으로써 협동성을 보충 및 향상시키도록 미세환경을 미세-조정할 수 있다. 이는 첨가제 및 공단량체의 첨가에 의해 이루어질 수 있다. 그러한 미세환경은 중합체 사슬에 적절한 이동성 및 적절한 극성을 제공한다. 그러한 첨가제는 함께 계류 중이고, 함께 소유된, 발명의 명칭이 "중합체 성질의 향상을 위한 첨가제 및 공단량체인 출원에 기재되어 있다.
- <56> ATE는 몇 종류의 광화학적 공정을 거친 물질에서의 광-유도된 국소적 가열이다. 상기 가열은 측정된 광화학적 공정으로부터 반드시 유래되는 것은 아니며, 바람직하지 않은 현상으로 일반적으로 생각된다. 그러나, 광색성

매체의 경우, 데이터가 기록될 때, 광색성 분자는 광화학적으로 여기되어, 입사광으로부터 에너지를 흡수한다. 분자의 여기된 상태의 에너지는 다음 3 가지 방식 중 하나 이상에 의해 손실될 수 있다: (i) 형광 또는 다른 분자로의 직접 에너지 전이에 의해, (ii) 예를 들면 광색성 이성체화와 같은 화학 반응에 의해, 또는 (iii) 에너지의 비방사성 열 손실에 의해. 상기 경로 모두는 흡수된 에너지의 일부 또는 전부가 국소적 열 에너지로 변환되는 결과를 가져오고, 따라서 이들은 매체의 국소적 가열을 초래한다. 입사 레이저 펄스가 긴 경우, 또는 일시적으로 서로 밀접한 경우에는, 여기 및 재-여기에 의해, 펄스 또는 펄스 트레인(train)의 시작에 의해 제공된 가열이 펄스 또는 펄스 트레인의 나중 부분에 더 고온의 매체를 제공한다. 더 높은 온도에서는, 상기 디스크 상에 정보 기록에 필요한 이성체화가 개선되고, 데이터 기록이 더욱 쉽게 수행된다. 이상적으로, 온도 증가는 유리 전이 용융과 같은 상 변화를 일으킬 수 있고, 이는 분자 자유도를 극적으로 증가시킨다. 뿐만 아니라, 광빔에 의해 어드레스된 매체의 면적의 중앙은 외각 영역보다 더 높은 강도의 빛을 수용한다. 이는 기록된 스팟의 중앙이 더 많은 가열 전력을 수용하고, 따라서 외각 영역보다 더 높은 향상을 수용함을 의미한다. 이러한 방식으로, ATE의 사용은 빛을 단독으로 어드레스하여 수득될 수 있는 것보다 더 우수한 해상도를 갖는 데이터의 새김을 가능하게 한다.

<57> 협동 효과로 돌아와서, 이들은 일반적으로 농도의 함수로서 공정에 비선형적 개선을 야기하는 효과로 정의될 수 있다. 구체적으로 광색성 매체의 경우, 이는, 그 자신의 상태의 스위칭을 진행하는 다른 발색단에 공간적으로 가까울 경우, 활성 발색단이 그 상태를 스위칭할 확률 증가로 표현될 수 있다. 거의, 스위칭의 확률에 있어서 실질적인 개선은 광화학적으로 여기된 발색단에서만 일어난다. 개념적으로, 협동 효과는 다음과 같이 파악될 수 있다. 광색성 분자(발색단)가 그 상태를 스위칭할 때, 이는 상기 매체의 분자-수준 구조에 국소적 방해로 일으킨다. 상기 방해는 근처에 있는 발색단 주위에 응력 및 자유 부피 변화를 초래하고, 이러한 효과는 추가의 분자가 또한 스위칭되는 것을 더 쉽게 만든다. 협동 효과는 또한 ATE와 같은 방식으로 데이터 해상도의 개선을 가능하게 한다.

<58> 전술한 협동 효과는, 예를 들면 시스-트랜스 이성체화를 진행하는 스티벤과 같이, 이성체화 도중 큰 부피를 제거하는 발색단의 경우 명백하게 가장 중요하며, 그러한 광발색체의 사용은 따라서 본 발명의 주목할 만한 측면이다. 협동 효과의 또 다른 예는 발색단 분자들 사이의 에너지 전이가 단일의 흡수를 가능하게 하여 둘 이상의 발색단의 상태를 스위칭할 때이고, 세 번째 예는 고농도의 비선형 광학 발색단이 그들의 2-광자 단면에 있어서 커다란 향상을 나타낼 수 있다는 사실로부터 야기된다.

<59> ATE 및 다른 협동 효과의 강도는 3 가지 중요한 요인에 의존한다: (i) 광화학적 여기량 및 그의 일치성; (ii) 발색단의 농도; (iii) 발색단의 미세환경.

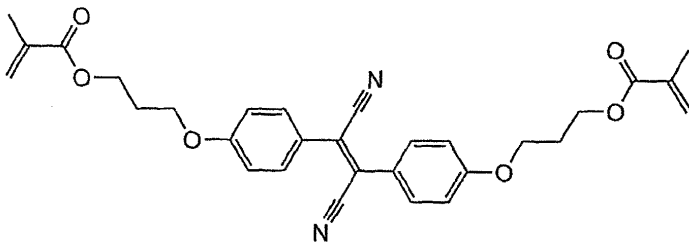
<60> 광화학적 여기량의 중요성은 본 발명의 광색성 매체를 포함하는 3D 광학 매체에서 데이터의 "관독"과 "기록" 사이의 차별화를 달성하기 위해 사용될 수 있다. "기록"은 발색단의 상태의 스위칭(예, 시스-트랜스 이성체화)을 초래하는 광조사 과정이고 "관독"은 "기록된" 데이터(표지 및 공간)를 광조사하고 상기 발색단의 다양한 상태를 확인하는 과정이다. 즉, 낮은 입사 레이저 전력이 상기 디스크로부터 데이터를 관독하기 위해 사용된다. 상기 낮은 전력은 단지 소량의 여기를 제공하여 (즉 여기된 상태인 발색단의 농도는, 전체 발색단의 농도가 높을 경우에도 낮다), ATE 및 다른 협동 효과가 모두 최소화되고 따라서 발색단의 이성체화가 향상되지 않는다. 또는, 낮은 전력은 일시적으로 분리되어 있는 높은 피크 전력 펄스에 사용될 수 있으므로, 열 축적과 같은 과정이 대수롭지 않게 된다. 그러나, 높은 입사 레이저 전력 및 상당한 펄스 기간이 데이터 기록을 위해 사용되고, 상기 조건 하에 다량의 여기 및 재-여기가 존재하며 (즉, 여기된 상태의 발색단의 농도가 높다), 따라서, ATE 및 협동 효과는 발색단 스위칭에 커다란 향상을 초래한다. 기록 사건은 상기 매체로 전달되는 에너지가 공간 및 시간에 있어서 국소화되는 한, 하나의 펄스에 반드시 한정되지는 않으며, 따라서 펄스 트레인 버스트가 사용될 수 있고, 바람직하게는 상기 버스트 기간은 디스크 회전 및 열 확산 기간으로 인한 공간인 기록 사건의 스프레드를 최소화하기 위해 나노초의 100분의 몇보다 작게 한정된다. 따라서, 본 발명의 하나의 국면은 발색단 스위칭의 향상을 제어하기 위해 데이터의 관독 및 기록을 위한 다양한 입사 레이저 전력을 사용하는 것이다. 발색단의 농도가 또한 사용될 수 있다. 상기 발색단 농도가 높을 경우, ATE 및 협동 효과는 모두 증가된다. 따라서 본 발명의 중요 국면은 이러한 향상을 이루기 위해 발색단의 농도가 매우 높은 디스크를 합성하는 것이다. 통상적으로 높은 농도의 발색단은 유용하지 않은 것으로 생각되며, 그 이유는 그것이 신호광의 과도한 흡수 및 어드레싱 빔의 1-광자 관독 또는 기록 삭제에 대한 문제점을 일으키고, 매체의 합성을 매우 어렵게 하며, 셀프-퀸칭(self-quenching)과 같은 원치않는 광화학적 반응을 일으킬 수 있기 때문이다. 많은 경우에, 고농도는 너무 부서지기 쉬운, 굴곡성의 또는 디스크 제작에 달리 기계적으로 적합하지 않은 중합체를 생성할 수 있다. 고농도의 발색단은, 발색단이 존재하는 영역이 고농도를 함유하는 한, 매체 전체에 걸쳐 균일할 필요가 있는 것은

아님이 주목되어야 한다. 예를 들면, 디스크는 고농도의 발색단을 함유하는 작은 위치가 발색단을 전혀 함유하지 않는 영역들 내에 존재하는 나노구조를 함유할 수 있고, 따라서 상기 나노구조가 필요한 기계적 성질을 제공할 수도 있다. 또는, 상기 디스크는 미세- 또는 거대-구조(층 형태 또는 골격 구조와 같은)를 가질 수 있고, 여기에서는 단지 발색단-포함 부분만이 활성적으로 데이터를 저장하는 데 사용된다 (WO 03/070,689). 또 다른 선택은 미국 출원 번호 11/290,818 호에 기재된 것과 같은 강화된 거대-구조의 사용이다.

<61> 활성 발색단이 없는 영역 내에 고농도의 발색단을 함유하는 작은 (과장-이하) 위치를 포함하는 그러한 다상 계가 다음과 같은 방식으로 구성될 수 있다. 가교된 중합체(이후, 기재 중합체)가 발색단-함유 단량체와 공단량체, 예를 들면 eMMA (WO 03/070689에 개시된)로 이루어진 단량체 혼합물에 의해 확산(팽윤)되도록 한다. 단량체와 공단량체를 그 후 중합시키면, 기재 중합체와의 비상용성으로 인하여, 상호침투성 그물구조(IPN)가 형성될 것이다 (*Structure and Properties of Polymeric Materials* Ed. Clegg and Collyer, page 76). 광색성 중합체를 함유하는 영역은 보강 중합체에 의해 물리적으로 및 구조적으로 강화된다. 상호침투성 그물구조를 생성하는 것으로 잘 공지된 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA) 및 폴리스티렌(PS)이 하나의 예로서 작용할 수 있다. 다른 가능한 비상용성 중합체는, 유사한 효과를 가지며 발색성 매체 eMMA의 향상된 기록성의 장점을 가지고, PS 매트릭스 내에 도입된 발색성 활성 화합물 eMMA와 함께, PBMA 또는 PEMA이다. 즉 폴리스티렌의 가교된 디스크를, 개시제(예, 아조이소부티로니트릴 (BPO))를 함유하는, 에틸 아크릴레이트 및 발색단-단량체(eMMA, eAA 또는 (I)의 다른 유도체)를 이용하여 적어도 20 중량%의 농도로 팽윤시킬 수 있다. 첨가된 단량체는 모두 가교된 폴리스티렌에 의해 흡수될 것이고, 가열시, IPN을 제공할 것이다. IPN은, 발색단을 포함하는 아크릴계 매트릭스를 먼저 제작하고 그것을 스티렌으로 팽윤시킨 다음 스티렌을 중합시켜 IPN을 제작하거나, 비상용성 짝을 형성하는 다른 중합체, 예를 들면 폴리카보네이트 및 PMMA, 폴리부틸(메트)아크릴레이트 (PBMA) 또는 폴리메틸(메트)아크릴레이트 (PEMA) 또는 메타크릴산 에스테르 (COPOLEX - 벤질메타크릴레이트와 2,2-비스[4-(메타크릴로일폴리에톡시)페닐]프로판의 혼합물) 및 PMMA를 이용하여 다른 순서로 제작될 수도 있다. 비상용성은 비상용성 물질을 사용함으로써 뿐만 아니라 비상용성 공정을 사용함으로써도 형성될 수 있다; MMA에 단지 부분적으로 용해되거나 전혀 용해되지 않는 발색단-아크릴계 가교된 입자 및 따라서 그러한 입자가 광-화학적 성질을 제공하는 하나의 중합체의 망 및 광학적으로 상용성인 다른 성질을 제공하는 두 번째 중합체 '섞어짤(interweared)' 망을 형성하는 공정에 사용될 수 있다. 활성 발색단의 불균질한 분포를 포함하는 다른 가능한 광색성 매체가 하기 2 가지 추가의 경로로 구성될 수 있으며, 이를 (1) 부분 용매화 경로 및 (2) 나노-입자라 한다.

<62> (1) 부분 용매화 경로는 다음을 수반한다:

<63> 1. BMA, eMMA (10중량%)로 이루어진 약간 가교된 입자를 합성하고, 온화한 가교제를 이용하여 가교시킨다. 낮은 불순물 퍼센트의 하기 화합물이 다른 예이다:



<64> [2-메틸-아크릴산 3-[4-(1,2-디시아노-2-{4-[3-(2-메틸아크릴로일옥시)프로폭시]페닐}비닐)페녹시]프로필 에스테르; 제법은 WO 03/070689에 주어짐],

<65> 다른 가능성은 낮은 퍼센트의 코플렉스(COPLX), 또는 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 아크릴레이트 가교제이다.

<66> 2. 상기 입자를 스티렌 또는 MMA 중에 혼합하여 부분적으로 그 안에 용해된다.

<67> 3. 스티렌 또는 MMA를 중합시켜 (예, 개시제로 BPO를 사용) 지지 매트릭스를 형성한다. 입자의 용매화의 수준 (이는 가교에 의해 제어됨)은, 실질적인 굴절율의 변화는 없으며 가교가 기존의 비상용성의 수준을 증가시켜 미세 환경 수준에서 IPN을 형성하도록 하는 정도이다.

<68> (2) 나노-입자의 사용

<69> 1. BMA 및 eMMA의 공중합체 및 가교제로 이루어진 약간 가교된 나노-입자를 부분적으로 중합된 MMA/PMMA/BPO 혼

합물에 균질하게 혼합한다. 상기 혼합물을, 그것이 나노-입자를 용해시키지 않는 정도로 증합시킨다.

<71> 2. 지지체의 증합은 예를 들면 온도를 상승시켜 증합을 촉진함으로써 완결된다.

<72> 상기 구조를 형성하기 위한 단량체 및 증합체의 선택 및 IPN의 형성을 위한 중간 단계에서 균질의 '용액'을 수득하기 위해 증합체 중 단량체 혼합물을 용매화하는 순서는 당 분야에 공지되어 있고, 증합체 및 단량체의 상용성은 때로는 힐데브란드(Hildebrand) 용해도와 같은 용해도 변수를 이용하여 표로 만들어진다. 나노-입자의 제조도 당 분야에 공지되어 있고 (예, 미국 특허 제 6,623,761 호, 6,858,299 호, 및 6,966,990 호), 변형이 다양한 공급자에 의해 제공된다.

<73> 본 발명에 따르는 발색단 농도의 균일한 증가는, 모두 기능적으로는 동일하지만 그 분자 구조에 있어서는 약간 상이한 복수개의 구조를 이용하여 수행된다. 데이터 저장에 있어서는, 이것이 혼합물이 아닌 반면, 상 분리에 있어서는, 모두가 동일한 기능의 발색성 잔기를 갖는다는 사실에도 불구하고 전체 구조에 있어서는 약간 상이한 서로 다른 화합물이 존재하기 때문에, 혼합물이다. 화합물들의 혼합물에서, 각각의 화합물은 고유한 용해도 한계를 갖는다. 그러므로, 구조의 혼합물은 단일 구조보다는 용해도에 대하여 적정화된 것일지라도, 그의 훨씬 더 큰 엔트로피로 인하여, 훨씬 더 높은 총 농도의 활성 발색단을 가능하게 한다. 상기 혼합물이 이상적으로 행동하지 않는 경우에라도, 분자 구조의 혼합물은 여전히 단일 구조에 비하여 개선을 제공한다. 분자 상의 하나 이상의 위치에서 생성되는 작용기화의 혼합물은 분자들 사이에서 최선의 가능한 차별을 제공함과 동시에 다른 가용화 작용을 부여하도록 적정화될 수 있다. 일반적으로 말해서, 이는 상기 작용기화가 매트릭스와 고도의 상용성을 갖는 기들의 혼합물을 함유하며, 고도로 굴곡성이고 현저하게 다른 부피를 가질 것임을 의미한다. 그러한 혼합물의 합성 방법이 또한 다루어진다. 다수의 개별 화합물을 합성한 다음 그들을 혼합하여 혼합물을 형성하는 것이 가능하지만, 이러한 접근은 경제적으로 효율적이지 못하다. 대신, 작용기의 혼합물이 상기 발색단 구조에서 하나 이상의 점에, 발색단 합성에 있어서 적합한 점에서, 단일 화학 반응에서 반응물의 혼합물을 이용하여, 또는 일반적으로 그 생성물이 기능적으로 유사하거나 기능적으로 방해하지 않는 복합적인 화학 반응의 복수개의 생성물을 이용하여 도입된다.

<74> 본 발명이 고농도에서 매체 특성을 개선하도록 하는 다양한 농도 효과를 보여주기 위해, 일련의 디스크를 합성하였다. 트랜스-eMMA를 MMA와 60°C에서 적절한 비율로 혼합하고, 2% 디라우릴 퍼옥사이드를 가하였다. 상기 혼합물을 여과하고 24 시간 동안 금형에서 경화시켜 시료를 제조하였다. 상기 시료를 초점을 맞춘 레이저를 매체의 시료로 향하게 하는 매체 시험 장치 상에서 분석하였다. 상기 발색단은 상기 빛을 2-광자 흡수에 의해 흡수하며 (이는 상기 초점에서만 일어남), 그 트랜스에서 시스 형태로의 이성체화 및 형광을 포함하는 광화학적 반응을 진행한다. 이성체화는 데이터 기록을 나타내고, 형광은 데이터 관독을 나타낸다. 데이터 기록을 위해 671 nm 고체-상태 레이저(20 KHz, 3x15 ns 펄스)를 사용하였으며, 여기에서 상기 새겨진 데이터는 매체의 동일한 지점에서 658 nm 펄스화된 레이저 다이오드를 이용하여 측정함으로써 검사하였다. 기록된 지점은 종전에 검사되지 않은 지점에 비하여 10% 더 적은 형광을 생성한 지점으로 정의되었고, 이는 10%의 모듈레이션 깊이로 정의된다.

<75> 표 1은 eMMA의 다양한 농도를 포함하는 저장 매체 중 기록 지점을 형성하기 위해 필요한 레이저 전력을 나타낸다.

【표 1】

매체 중량% eMMA	데이터 기록을 위해 필요한 최대 전력
10	66 W
15	49 W
20	47 W

<77> 상기 표는 고농도의 발색성 매체가 상기 매체의 기록 특성을 상당히 개선할 수 있음을 명백히 보여준다. ATE나 다른 협동 효과 없이는, 상이한 농도가 상이하게 작용할 것을 기대할 이유가 없으므로, 상기 정보를 새기는 데 필요한 전력의 차이가 협동성을 반영한다.

<78> 예를 들면, 각각의 형광 사건(2x 660 nm 광자의 흡수 및 단일 500 nm 광자의 방출)은 6×10^{-19} J의 흡수를 초래하고, 10 중량% eMMA 디스크는 1.4×10^{20} 분자/gr을 함유하며, 매체의 열 용량은 ~1.5도/J/gr이다. 따라서 모든 발색단이 평균 1회 여기되는 경우, 매체의 10%(중량%)가 ~30°C만큼 가열되고, 매체의 20%가 상기 양의 두 배

만큼 가열된다. eMMA가 약 250 GM의 2-광자 단면을 갖는다면, 회절 제한된 초점의 중앙에서 각 발색단은 상기 언급된 실험에서 여러 배 여기될 것을 예상할 수 있다. 또한, 20 중량% 농도에서, 대부분의 발색단은 적어도 하나의 다른 발색단과 긴밀하게 접촉하므로, 상기 매우 높은 농도에서 상기 발색단이 서로 상호작용하기 시작하는 것은 의심의 여지가 없다.

<79> 부틸메타크릴레이트 (BMA)와 함께 고농도의 eMMA를 함유하는 디스크의 또 다른 세트를 제조하였다 (실시예 5의 방법에 따라). 그 결과는 높은 협동성으로 인하여 기록 감도에 있어서 양의 비-선형적 증가를 명백히 나타낸다. 표 2는 매우 높은 발색단 농도를 함유하는 디스크에 존재하는 매체의 기록 특성의 개선의 결과(기록에 필요한 전력의 감소에 의해 나타남)를 보여준다.

【표 2】

<80>

시료	eMMA	BMA	기록을 위한 펄스 (4.8 W, 60 ns)
82-02	75%	25%	37
84-02	90%	10%	33
82-01	100%	0	18

<81> ATE 효과를 이용하는 데이터 기록 능력의 개선은 또한 온도가 데이터 기록의 결정적 국면임을 보임으로써 간접적으로 검증될 수 있다. 10 중량%의 eMMA를 함유하는 디스크에서 다양한 온도에서의 기록 데이터의 결과를 표 3에 나타낸다. 이 경우, 상이한 길이 및 30W 피크 전력의 펄스 트레인이 상이한 온도에서 매체에 점들을 기록하는 데 사용되었다. 미국 출원 번호 11/285,210 호에 기재된 것과 같은 구성 위에서 측정을 수행하였다. 90 °C에서 16 펄스가 상온(RT)에서 48 펄스보다 더 강력하게 기록된 표지를 생성할 수 있었다.

【표 3】

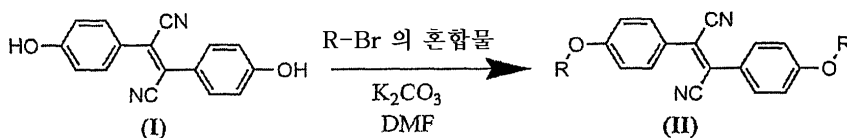
<82>

디스크 번호	전력 x 펄스의 수	기록 온도	최대 모듈레이션
* 05-0042-01	30X48	RT	0.068
05-0042-01	30X48	RT	0.051
05-0042-01	30X48	90	0.108
05-0042-01	30X16	90	0.065
05-0042-01	30X16	90	0.066

*성분의 중량%: eMMA 10%; 디에틸프탈레이트 20%; MMA 70%,
여기에서 상기 100% 조성물에 중합을 위한 개시제인 2.5 중량%의 디라우틸 퍼옥시드를 첨가한다. 중합은 실시예 4에서와 같이 수행된다.

<83> 발색단 용해도를 증가시키기 위한 능력의 실험적 검증이 eMMA 유사체를 이용하여 수행되었다. 상기 유사체는 eMMA에 대한 합성 전구체로부터 쉽게 합성되도록 고안된다. 발색단 그 자체는 분자의 중앙의 공액 부분이며, 따라서 에테르 기가 상기 용해도-향상 작용기를 도입하기 위해 사용될 수 있다. 두 에테르가 모두 사용되어야 할 경우, 쉽게 입수가 가능한 디페놀(I)에서 출발하여, 하기 반응식 (I)에 기재된 합성이 사용될 수 있다. 알킬 할라이드의 혼합물과 (I)의 윌리엄슨(Williamson) 반응은 작용기화된 발색단(II)의 혼합물의 혼합물을 초래한다.

반응식 I

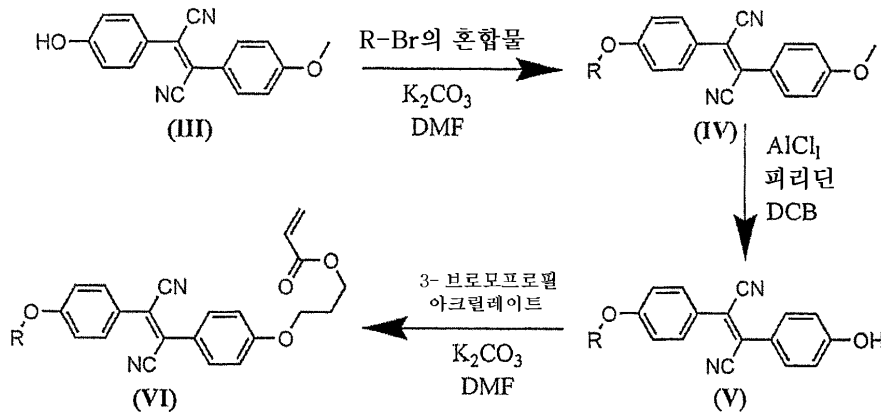


<84>

<85> 상기 식에서, R은 C₁₋₆ 알킬, 바람직하게는 메틸, 에틸, 프로필 또는 부틸 기이다.

<86> 또한, eMMA의 용해도-향상은, 중합가능한 아크릴레이트 기가 여전히 중합에 사용될 수 있도록, 단지 에톡시 "말미(tail)"의 기를 개질함으로써 수행된다. 이러한 경우, 단 하나의 기가 사용되기 때문에, 알킬 할라이드의 같은 혼합물로부터 훨씬 더 작은 총 수의 화합물이 생성된다. 상기 합성을 위한 방법의 예가 하기 반응식 (II)에 주어진다. 페놀(III)을 알킬 브로마이드의 혼합물과 윌리암슨 방법에 의해 반응시킨 다음, 메틸 에테르 보호기를 생성물(IV)의 혼합물로부터 제거하여 페놀(V)의 혼합물을 수득한다. 상기 혼합물을 중합가능한 기를 함유하는 알킬화제와 반응시켜 용해도-향상된 eMMA 유사체(VI)의 최종 혼합물을 수득한다.

반응식 II



<87>

<88> 상기 식에서, R은 상기 반응식 (I)에서 정의된 것과 같다.

<89> 활성 발색성 부위를 유지하면서 그들의 화학적 구조가 다른 분자 구조를 수득하기 위한 세 번째 가능성은 상기 발색단을 중합가능한 기(화학식 (VI)의 3 탄소 원자)에 연결하는 "스페이서" 기의 길이를 조절하는 것일 것이다. 반응식 (I) 및 (II)에서 합성에 필요한 혼합물을 구성하는 알킬 브로마이드의 선택은 다음 사항을 고려하여 신중히 이루어져야 한다. i) 생성물의 평균 분자량이 불필요하게 높지 않도록 브로마이드의 분자 크기가 제한되어야 한다 (4-8 탄소수로). ii) 상기 물질이 분지 사슬을 함유하여 부피를 최대화해야 한다. iii) 사차 탄소를 갖는 브롬화물은, 이들이 매우 낮은 반응성을 가지며 분자 굴곡성에 실질적으로 도움이 되지 않으므로 사용하지 말아야 한다. iv) 키랄 브롬화물은 그들이 두 물질로 효과적으로 이루어지기 때문에 탁월한 선택이다. 그러나, 최종 응용에서 키랄리티가 허용되지 않는 한, 오직 라세미 혼합물이 사용되어야 한다. v) 출발 물질의 단가는 낮아야 하며, 상기 물질은 다량으로 쉽게 입수가 가능해야 한다 (시판 Sigma-Aldrich 2003 카탈로그). 표 4는 eMMA의 유도체를 수득하기 위해 본 발명에 사용되는 몇 가지 기를 보여준다.

【표 4】

구조	이름	탄소수	키랄리티 (Chirality)	비용
	1-브로모-2-메틸 프로판	4	없음	~\$0.1/g
	2-브로모부탄	4	있음	~\$0.1/g
	1-브로모-3-메틸 부탄	5	없음	~\$0.1/g
	2-브로모펜탄	5	있음	~\$0.5/g
	3-브로모펜탄	5	없음	~\$1.0/g
	브로모시클로헥산	6	없음	~\$0.1/g
	2-브로모헵탄	7	있음	~\$1.0/g
	브로모메틸 시클로헥산	7	없음	~\$1.0/g
	브로모시클로헵탄	7	없음	~\$1.0/g
	1-브로모-2-에틸헥산	8	있음	~\$0.2/g

<90>

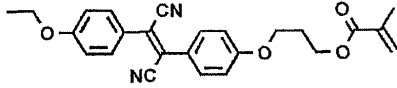
<91> 알킬 브로마이드 혼합물과 함께 윌리엄슨 반응을 수행할 때는, 상이한 브롬화물이 상이한 반응성을 가짐을 염두에 두어야 한다. 2차 할로젠화물은 1차 할로젠화물의 반응성보다 그 크기가 한 차수 정도 작은 반응성을 갖는 것이 공지되어 있다. 이러한 사안은 할로젠화물을 반응 혼합물에 단계적으로 첨가함으로써, 또는 반응에 정확한 화학량론적 양을 사용함으로써 조처된다.

<92> 1-광자 가열은 상기 중합체 매트릭스 내에, 하나의 광자의 흡수 시 그 미세환경에 열을 방사하는 특정 염료를 도입함으로써 수행될 수 있다. 그러한 염료는 함께 계류 중이고, 함께 소유된, 발명의 명칭이 "삼차원 광학 메모리용 가열 첨가제"인 출원에 기재되어 있다.

<93> 본 발명은 또한 다수의 광색성 매체와 관련된 상기 문제점을 조처하기 위한 방법을 기재한다. 광 디스크는 민감하고, 고-수율이며 빠른 데이터 기록이 이루어질 수 있도록 "기록" 과정을 위해 적정화된 상태로 사용자에게 공급된다. 데이터 기록 후 또는 기록 도중, 상기 디스크(또는 그의 부분)는 어떤 식으로 디스크의 구조를 "기록-적정화된" 상태에서부터 "관독-적정화된" 상태로 변화시키는 과정에 처해진다. 상기 상태는 기록된 데이터를 적정화된 신호 강도로, 데이터의 파괴가 거의 또는 전혀 없이 여러 번 관독할 수 있게 한다. "관독-적정화된" 및 "기록-적정화된" 상태 사이의 스위칭은 일방의 (one-way) 과정("WORM" 매체를 수득함)이거나 가역적 과정(잠재적으로 재기록가능한 매체를 수득함)일 수 있다.

<94> 화학식 (I)의 화합물의 유도체, 특히 본 발명에 의해 바람직하게 사용되는 화합물("eMMA")은 트랜스와 시스 배열 사이에서 광이성체화 가능하다. 상기 트랜스 배열은 (i) 시스보다 훨씬 더 높은 형광, (ii) 트랜스 배열은 큰 2-광자 흡수 단면을 가진, 및 (iii) 유사한 1-광자 흡수에 의해 특징된다. 이러한 특성은 그것이 2-광자 여기에 의해 3D 메모리에 사용되는 것을 가능하게 한다.

<95> <화학식 IV>



<96>

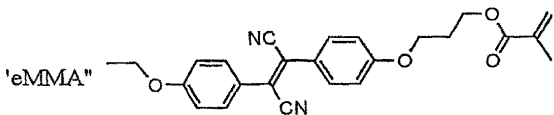
<97> 화합물 (V)는, 그 흡수 (375 nm에서 최대) 및 발광 (485 nm에서 최대) 사이에 매우 적은 중첩을 갖는, 100 nm를 넘는 높은 스토크스 이동을 갖는다 (도 8). 이는 그것이 발광의 흡수가 심각한 문제가 되기 전 본 발명에 따르는 매체에서 20 중량% 이상의 농도로 사용될 수 있음을 의미한다. 이는 스피로피란, 디아릴에텐 또는 페녹시나프타센 퀴논 또는 공지의 레이저 염료와 같은 발색단을 함유하는 종전의 3-차원 데이터 저장 형광 메모리와 대조된다. 상기 화합물은 모두 큰 중첩을 가지며, 따라서 상기 활성 발색단의 적은 농도만이 사용될 수 있어서, 이들 메모리를 그들의 신호 강도에 있어서, 특정 중요한 기술(예, 2-광자 형광 관독)이 그들과 함께 사용될 수 없는 점까지 제한한다.

<98> 그러나, 본 발명의 발색성 매체에서 효율적인 관독을 가능하게 하는 중요한 점은 높은 스토크스 이동이 아니라, 흡수-발광 중첩의 감소에 있음을 주목해야 한다. 본 발명은 발색단의 흡수 및 발광 스펙트럼 사이의 전체 중첩에 관계되고, 여기에서 스토크스 이동은 단지 상기 중첩을 감소시키는 하나의 가능성임이 이해되어야 한다. 상기 중첩은 부분적으로 스토크스 이동에 의해, 및 부분적으로 피크의 폭에 의해 정의된다. 낮은 스토크스 이동을 갖는 화합물은 그 피크가 충분히 좁을 경우 우수한 (작은) 중첩을 가질 수 있고, 그 반대도 성립한다. 광색성 매체의 경우, 광색성 분자의 두 형태 모두의 "관독" 형광 및 흡수 스펙트럼 사이에 적은 중첩이 있어야 함이 주목되어야 한다. 따라서, 본 발명에 따르면, 흡수-방출 중첩은 그것이 발광 발색단의 0.01M 용액의 1 cm를 통과하는 동안 흡수되는 발광(%)의 양으로 작동적으로 정의되며, 여기에서 상기 작동적 정의는 상이한 물질의 비교를 가능하게 한다. 이는 "관독" 신호가 고농도의 형광 매체로부터 빠져나갈 때 일어나는 신호의 손실에 비교할 만하다. 발색단 eMMA(또는 DMSDC)의 경우, 상기 손실은 10% 미만이다. 대부분의 형광단의 경우, 이는 상당히 더 높다. 각각이 90% 정도의 중첩을 갖는 통상의 형광단 (A) 플루오레신 및 (B) 로다민 그린의 예시적 스펙트럼을 도 9에 나타낸다. 강력한 중첩은 예를 들면, 렌체피스(Rentzepis)의 5,268,862 호의 도 4-6, 레비치(Levich)의 W099/23650의 도 8-9 및 악셀로드(Akselrod)의 US2005/0078591A1의 도 4와 같은 형광 광학 저장의 여타 예에서도 볼 수 있다. 본 발명은 다층 및 3D 균질 광학 저장을 위해, ~70% 미만, 바람직하게는 50% 미만, 경우에 따라서 35% 미만, 가장 바람직하게는 20% 미만의 중첩을 갖는 분자에 관한 것이다.

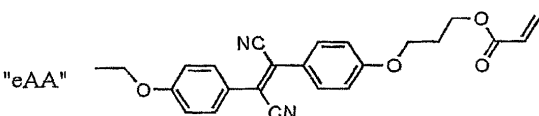
실시예

<99> 실시예 1:

<100> 폴리(아크릴레이트) 사슬에 결합된 발색단을 함유하는 디스크는 MMA를, 예를 들면 "eMMA" 또는 "eAA"(하기 구조)와 같은 발색단-함유 단량체와 함께 공중합시켜 제조될 수 있다. 발색단-함유 단량체 및 ~0.2% AIBN(라디칼 개시제)의 MMA 중 용액을 60-65°C에서 제조하고, 이를 디스크 형태의 금형 내에 넣는다. 상기 금형을 60°C로 유지되는 수욕 내로 18 시간 동안 담그고, 그 후 금형을 식히고 열어 디스크를 수득한다.



<101>



<102>

<103> eMMA 및 eAA의 MMA 중 용해도 한계의 결과, ~20 중량%를 초과하는 eMMA 또는 ~25 중량%를 초과하는 eAA를 함유하는 디스크를 제조하는 것은 가능하지 않다. 그러나, 10 중량%의 eMMA 및 20 중량%의 eAA를 둘 다 함유하는 디스크를 제작하는 것은 가능하다. 즉, 단지 메틸기에 있어서만 상이한 단지 2종의 발색단-함유 분자의 혼

합물을 사용함으로써, 총 발색단 최대 농도를 25에서 30 중량%까지 증가시키는 것이 가능하다. eMMA 및 eAA의 MMA 중 용해도 한계의 결과, ~20 중량%를 초과하는 eMMA 또는 ~25 중량%를 초과하는 eAA를 함유하는 디스크를 제조하는 것은 가능하지 않다. 그러나, 10 중량%의 eMMA 및 20 중량%의 eAA를 둘 다 함유하는 디스크를 제작하는 것은 가능하다. 즉, 단지 메틸기에 있어서만 상이한 단지 2종의 발색단-함유 분자의 혼합물을 사용함으로써, 총 발색단 최대 농도를 25에서 30 중량%까지 증가시키는 것이 가능하다.

<104> 실시예 2:

<105> 활성 발색성 매체로 eMMA를 포함하는 광색성 중합체를 온도-제어된 관독/기록 장치에 탑재하고, 데이터 스팟을 상이한 온도에서 기록하였다. 온도의 함수로서 스팟들을 기록하는 데 필요한 광조사 시간을 도 1에 플롯한다. 도면에서 나타나는 것과 같이, 15℃에서 90℃로의 온도 변화는 기록 속도를 10 배까지 증가시켜, 가열 개념을 완벽하게 보여준다.

<106> 실시예 3:

<107> 활성 발색성 매체로 ePMMA를 포함하는 광색성 중합체를 온도-제어된 관독/기록 장치에 탑재하고, 데이터 스팟을 상이한 온도에서 기록하였다. 90℃에서 기록된 스팟과 30℃에서 기록된 스팟들 사이에서, 둘 다 30℃에서 관독한 경우, 모듈레이션의 차이가 발견되었다. 90℃에서 기록된 스팟은 30℃에서 기록된 스팟의 약 2 배의 모듈레이션을 나타내었다. 다양한 온도에서 다양한 매트릭스 중 가능한 개선 요인을 정량화하기 위해 추가의 실험을 수행하였다.

<108> 전력 저항기를 이용하여 가열된 구리 홀더 위에 시료를 놓았다. 가열 도중 홀더 팽창에 대한 보상을 제공하기 위해 상기 홀더를 PI 나노큐브(Nanocube)에 연결하였다. 보정 사이클을 수행하였으며, 여기에서 팽창으로부터 결과된 상체를 측정하였다. 90℃에서 4 개 스팟을 기록하였다. 각 스팟을 20 초 동안 기록하였다. 동일한 패턴을 30℃에서 기록하였다. 형광에 의해 반영된 기록된 (30℃ 및 90℃에서) 데이터의 관독을 모니터링하였고, 이는 하기 도 2 (90℃에서 기록된 경우) 및 3 (30℃에서 기록된 경우)에서 볼 수 있다. 도면에서 볼 수 있듯이, 도 2에서의 형광이 도 3에서의 형광(0.98-0.94)보다 더욱 현저하였다 (0.98-0.84). 상기 스팟을 PI 나노큐브를 이용하여 스캔하였다. 하기 도 4 및 5는 온도 90℃ 및 30℃에서 각각 기록된 정보의 스캔 결과를 보여준다. 의심할 여지없이, 도 4는 30℃에서 기록된 것보다 더 정밀한 기록을 반영하는 더 분명한 관독을 보여준다. 3 개의 하루 스팟을 통한 스캔은 관독의 경우 각각 이하의 도 6 및 7에서 볼 수 있다.

<109> 실시예 4:

<110> 10 중량% 농도의 발색단(eMMA)-[81.96 중량% MMA; 0.97 중량% BPO; 7.07 중량% PMMA]을 함유하는 PMMA 기재 디스크의 제조 방법.

<111> A. 반응물의 건조 및 저장 용액의 제조:

<112> 500 g의 MMA를 취하고, 거기에 20 g의 황산 마그네슘(무수물)을 가하였다. 자석 교반 막대를 실험실용 병에 넣고, 혼합물을 실온에서 30 분 동안 교반시켰다. 30 분 후, 혼합물을 표준 여과 장치를 이용하여 여과하고, 봉해진 실험실용 병에 보관하였다. 2.75 g의 BPO(75% 개시제/25% 물)를 취하고 이를 39 g의 MMA에 가하여 벤조일퍼옥시드(BPO) 및 MMA의 저장 용액, 즉 BPO/MMA (MMA 중 5 중량% BPO)을 제조하였다. 3 g의 황산 마그네슘(무수물) 및 자석 교반 막대를 상기 혼합물에 가하고, 상기 병을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 다음, 용액을 여과하고, 수득되는 용액을 봉해진 실험실용 병에 보관하였다. 20 g의 PMMA(ATO VOD100)를 취하여 건조 접시에 놓았다. 상기 물질은 90℃에서 진공 하에 4-6 시간 동안 진공 오븐에 두었다. 냉각은 진공을 켜 상태에서 오븐 내에서 수행되어야 하며, 식었을 때, PMMA 과립을 봉해진 실험실용 병에 넣어야 한다. eMMA는 일반적으로 소수성이지만 봉해진 병에 저장되어야 하고, 사용 전에 데시케이터(그를 건조시키기 위해 진공 또는 실리카 겔을 포함)에 보관될 수 있다 .

<113> 90 g의 건조된 MMA 물질을 취하고, 거기에 10 g의 건조된 PMMA를 가하였다. 자석 교반 막대를 가하고 상기 혼합물을 70℃에서 4-6 시간 동안 교반하였다 (이는 PMMA가 MMA 중에 용해될 수 있게 하며 중합체/단량체 저장 용액을 제공하였다).

<114> B. 예비중합:

<115> 자석 교반기가 장치된 플라스크 내에 30 g의 PMMA/MMA (10중량%) 저장 용액, 8.2 g의 BPO/MMA (5 중량%) 저장 용액, 및 4.25 g의 eMMA를 도입하였다. 상기 혼합물을 65℃에서 60 분 동안 핫 플레이트 상에서 교반하여,

교반하는 동안 eMMA가 MMA 내에 용해되도록 하여, 중합 공정을 개시하였다.

<116> 60 분 후, 상기 물질을 5 마이크로미터 사르토리우스 인 라인 필터(아르곤 사용)를 통해, 온도에 있어서 최소의 차이가 존재하도록 예열된 플라스크 내에 펌프주입하였다. 다음, 상기 플라스크를 닫고 30 초 내지 1 분 동안 진공을 적용하여 상기 혼합물을 탈기하였다.

<117> C. 금형 내 중합

<118> 여과 및 탈기된 혼합물을 열린 주사기 및 어댑터를 이용하여 예열된 (열풍으로) 금형(80 mm 직경/3 mm 두께) 내에 부었다. 공기 버블이 들어가지 않는 것을 보장하도록 개스켓을 닫을 때 주의를 기울여야 한다. 일단 채워지고 닫히면, 상기 금형을 70°C로 예열된 오븐에 넣었다. 중합 공정은 완결되기까지 약 24 시간이 걸렸다. 70°C에서 24 시간 후, 상기 오븐 온도를 110°C로 약 90 분 동안 상승시켰다. 이것이 중합체의 완전한 경화를 가능하게 하였다. 디스크를 금형 내에서 식도록 두고, 필요하다면 쉽게 열리도록 하기 위해 상기 금형을 냉동기 내에 둘 수 있다. 수득된 디스크는 완전히 투명하고 매우 낮은 내부 탁도를 가지고 황색이었다.

<119> **실시예 5:**

<120> 75 중량%의 eMMA 및 25 중량%의 디클로로벤젠(DLP)을 첨가제로 포함하는 디스크의 제조 방법.

<121> 자석 교반기가 장치된 둥근 바닥 플라스크에 5 g의 DLP를 넣고 15 g의 분말화된 eMMA를 가하였다. 상기 둥근 바닥 플라스크를 오일-욕에 넣고 온도를 115-120°C로 유지하였다. 약 20-30분 후, eMMA는 완전히 용해되었다 (DLP는 훨씬 더 먼저 용융되었다 - 약 50°C 정도에서).

<122> 혼합물이 투명해지면 (즉, 완전히 용융됨), 상기 둥근 바닥 플라스크 내에 0.2 g(1%)의 디큐밀 퍼옥시드(DCP, 127°C에서 10 시간의 반감기를 갖는 개시제)를 가하였다. DCP는 38°C에서 용융하는 고체이고, 용융된 eMMA/DLP 내에 즉시 혼합된다. 약 30 초 동안 상기 둥근 바닥 플라스크에서 교반 후, 상기 혼합물을 115-120°C로 예열된 금형 내에 부었다 (금형에 사용된 유리는 핵산 중 2% 디메틸디클로로실란으로 처리된 것이어야 한다). 다음, 금형을 봉하고 밤새 두어 중합시켰다. 가교된 디스크가 수득되었다 (eMMA 중 다작용성 불순물로 인하여).

<123> **실시예 6-11:**

<124> 실시예 5에 기재된 것과 유사한 방식으로, eMMA와 첨가제 사이에 다음 비(중량%)를 함유하는 원판을 제조하였다:

<125> 실시예 6: 50% eMMA: 50% 트리클로로벤젠

<126> 실시예 7: 100% eMMA.

<127> 실시예 8: 75% eMMA: 25% 디클로로벤젠

<128> 실시예 9: 75% eMMA: 25% 트리클로로벤젠

<129> 실시예 10: 45% eMMA: 45% 트리클로로벤젠: 10% 스티렌

<130> 실시예 11: 45% eMMA: 45% 트리클로로벤젠: 10% 디비닐벤젠

<131> **실시예 7:**

<132> 정제된 중간체 2-(4-에톡시페닐)-3-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]부트-2-엔디니트릴을 경유하여, eMMA(2-메틸아크릴산 3-{4-[1,2-디시아노-2-(4-에톡시페닐)비닐]페녹시}프로필 에스테르)로부터 eAA(아크릴산 3-{4-[1,2-디시아노-2-(4-에톡시페닐)비닐]페녹시}프로필 에스테르)의 제조.

<133> A. 중간체의 합성:

<134> 기계적 교반기, 온도계 및 적하 깔때기가 장치된 2L 들이 반응기에 2M KOH 용액 (175 cc)를 투입하였다. eMMA (75 g, 180 mmol) 및 아세톤(1.0 L)을 가하고, 외부 온도를 50°C까지 가동하였다. 혼합물이 완전히 용해되면 (내부 온도 45°C), 물(0.2 L)을 가한 다음, KOH 용액을 적가하였다. 적가는 55 분을 필요로 하였으며, 그 시간 동안 반응물은 황색에서 주황색으로 변화하였다. 추가의 5 분 후, 반응물을 물(3.0 L)에 부어 반응을 중지시키고, 물/진한 HCl 용액(600 cc/12 cc)을 가하여 pH를 중화시켰다. 황색의 생성물 2-(4-에톡시페닐)-3-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]부트-2-엔디니트릴을 흡인 여과에 의해 수거하고 물로 세척하였다. 55°C에서 밤새 건조 후 55.3 g이 수득되었다 (94% 순도, 수율 = 83%).

<135> B. 재결정:

<136> 수득된 생성물(117.1 g)에 EtOH (250 cc) 및 MeOH(750 cc)를 가하고, 상기 혼합물을 ~63℃로 가열하고 ~10 분 동안 교반하고, 고온 여과하였다. 여액을 핫 플레이트로 되돌리고, 추가의 EtOH(50 cc) 및 MeOH(420 cc)를 가하였다. 상기 고온의 맑은 용액에 물을 서서히 가하였다 (830 cc, 10-15 분) - 용액이 탁해지고 중국에는 침전물이 축적되기 시작한다. 현탁액을 교반하면서 서서히 식도록 두었다 (1-2 시간). 온도가 38℃에 도달하였을 때 생성물을 여과하고 H₂O:MeOH 8:15 (4 x 150 cc)로 세척하였다. 건조 후(55℃, 밤새) 103.6 g의 순수한 생성물이 수득되었다. 밤새 방치 후, 모액 및 세척 혼합물로부터 추가의 2.5 g이 수득되었다 (97% 순도).

<137> HPLC 분석 (C18, 250x4.6, 면적%) 330 nm은 다음 혼합물을 나타내었다: t=3.9 (3-시아노-2-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]-3-(4-메톡시페닐)아크릴아미드 & 3-시아노-3-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]-2-(4-메톡시페닐)아크릴아미드, 2.0%), t=5.7 (시스 이성체, 2.2%), t=5.8 (트랜스 이성체 92.1%), t=8.3 (두 생성물 화합물의 커플링, 0.8%).

<138> C. eAA의 합성:

<139> 딘-스타크 (Dean-Stark) 장치가 장치된 500 cc 들이 둥근-바닥 플라스크에 2-(4-에톡시페닐)-3-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]부트-2-엔디니트릴 (48.5 g, 139 mmol), PTSA (400 mg, 1.5% eq.), 톨루엔 (140 cc) 및 아크릴산 (12.5 cc, 1.3 eq.)을 투입하였다. 반응 혼합물을 12 시간 동안 환류 하에 교반하였다. 고온의 주황색 용액을 여과하고, 상기 여액에 MeOH(300 cc)를 가하였다. 실온에서 밤새 방치한 후, 침전물을 흡인 여과에 의해 수거하고 톨루엔:MeOH (1:2, 1x90 cc) 및 P.E.(2x90 cc)로 세척하였다. 48.2 g이 수득되었다 (~95% 순도, 수율=82%). 주된 불순물은 출발 물질(1.7%) 및 (A)에서와 같이 두 생성물 화합물의 커플링(2.1%)이었다.

<140> D. eAA의 최종 정제:

<141> eAA(108.8 g)를 고온의 클로로포름(350 cc)에 용해시켰다. 용액을 실온까지 식히고, 탁함이나 나타날 때까지 P.E. 40-60(440 cc)을 가하였다. 용액을 짧은 실리카 컬럼(70-230 메쉬, 32.5 g, 20 cm 높이)으로 통과시켰다. 증발 후 91 g의 eAA가 충분한 품질로 수득되었다. 컬럼을 P.E.:CHCl₃ (40:25, 195 cc)로 세척하여 같은 품질의 10.4 g을 추가로 수득하였다.

<142> HPLC 분석 (C18, 250x4.6, 면적%), 330 nm: t=6.7 (시스-eAA, 2.4%), t=6.9 (트랜스-eAA, 95.5%), t=7.3 (미확인, 0.3%), t=8.3 (3-시아노-2-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]-3-(4-메톡시페닐)아크릴아미드 & 3-시아노-3-[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]-2-(4-메톡시페닐)아크릴아미드, 1.7%), t=8.9 (미확인 0.1%). M.S (EI+): 402 (M⁺, 17%), 113 (CH₂=CHCOO CH₂ CH₂CH₂⁺, 100%), 85 (CH₂=CHCOOCH₂⁺, 6%).

<143> 실시예 8:

<144> 2-(4-에톡시-페닐)-3-(4-히드록시페닐)부트-2-엔디니트릴(W003/070,689의 실시예 22)로부터 (VI) 2-(4-에톡시페닐)-3-[4-(4-비닐벤질옥시)페닐]부트-2-엔디니트릴의 제조.

<145> 온도계가 장착된 3-구 둥근-바닥 플라스크에, 2-(4-에톡시페닐)-3-(4-히드록시페닐)부트-2-엔디니트릴(37 g, 127 mmol), K₂CO₃ (18.5 g, 1.05 eq.), NaI (0.86 g, 4.5% eq.) 및 테트라부틸-암모늄 브로마이드(3.7 g, 9% eq.)를 투입하였다. DMF(270 cc)를 가하고 상기 반응물을 가열하여, 35℃에 도달하였을 때 4-비닐벤질클로라이드([Ald 436887, 90%], 23.7 g/21.8 cc, 1.1 eq.)를 한 번에 가하고, 내부 온도가 60℃에 도달할 때까지 가열을 계속하였다. 1/2 시간 내에 상기 적색의 반응 혼합물이 매우 점성으로 되고, ~2 시간 후, 이는 다시 옅은 주황색으로 되었다. 3 시간 후, 물(500 cc)을 가하고, 두 번째 분량의 물/진한 HCl(250 cc/~7.4 cc)을 이용하여 pH를 중화시켰다. 황색 생성물을 흡인 여과에 의해 수거하고 물(3x135 cc), 물:EtOH (1:1, 1x200 cc), EtOH (2x135cc) 및 마지막으로 P.E. (2x100 cc)로 세척하였다. 55℃에서 밤새 건조 후, 55.11 g의 화합물 (4)을 황색 분말로 수득하였다 (수율 = 99%).

<146> 필요에 따라 생성물을 클로로포름으로부터 재결정할 수 있다: 132 g의 화합물 (4)를 환류 클로로포름(~1.5 L)에 거의 완전히 용해시켰다. 용액을 고온 여과하고, 약간의 추가 클로로포름(~0.5 L)을 사용하여 여과지 상의 막힌 것 및 침전을 용해시켰다. 뜨거울 때 헥산을 가하고 (150 cc, 탁함이나 나타날 때 중지), 상기 혼합물을 실온까지 식힌 다음, ~2 시간 동안 방치한 후 화합물(4)을 수거하였다.

<147> 상기 생성물은 THF, 고온의 클로로포름(~5.5% w/w) 및 고온의 톨루엔 (12.5% w/w)에 양호한 용해도를 갖는다.

상기 염료는 $\epsilon=23300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 의 계산된 몰 흡수 계수를 가지고 $\lambda=373 \text{ nm}$ 에서 흡수 피크를 나타내었다.

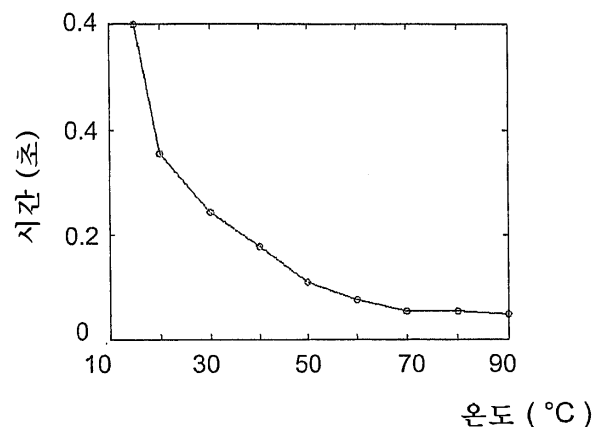
- <148> HPLC (Alltech (apollo) C18, 250x4.6, 면적%), 330 nm: t=7.7 (생성물, 96.8%), t=7.9 ($\text{CH}_2=\text{CHPhCH}_2\text{OPhC}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})\text{Ph OCH}_2\text{PhCH}=\text{CH}_2$, 2.2%).
- <149> NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.45, 7.39 (d, d, (AB sys.), 8.9 Hz, 8.9 Hz, 4H), 7.07 (d, 9.0 Hz, 2H), 6.99 (d, 9.0 Hz, 2H), 6.73 (dd, 17.7 Hz, 10.9 Hz, 1H), 5.78 (dd, 17.7 Hz, 0.8 Hz, 1H), 5.28 (dd, 10.9 Hz, 1H), 5.13 (s, 2H), 4.11 (q, 6.9 Hz, 2H), 1.45 (t, 6.9 Hz, 3H)
- <150> M.S (EI+): 406 (M^+ , 33%), 117 ($\text{CH}_2=\text{CHPhCH}_2^+$, 100%), 91 (PhCH_2^+ , 6%).

도면의 간단한 설명

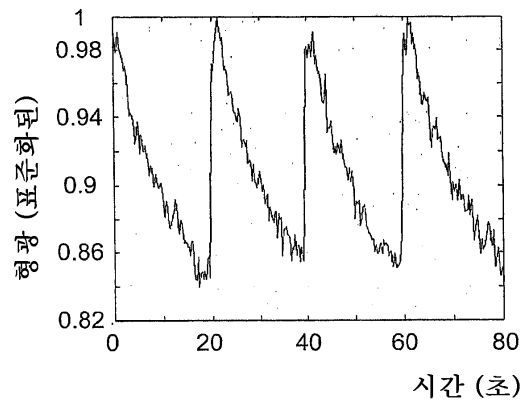
- <43> 본 발명을 이해하고, 그것이 실제로 어떻게 실시될 수 있는지를 알기 위해서, 이제 바람직한 구현예를 단지 비제한적인 실시예로, 첨부 도면을 참고하여 설명하며; 여기에서:
- <44> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 디스크에서 "기록"의 속도의 온도 의존성을 보여준다.
- <45> 도 2는 90°C의 온도에서 "기록" 과정 도중 방출된 ePMMA 기체의 발색성 매체 중 4 개 지점의 형광을 보여준다.
- <46> 도 3은 30°C의 온도에서 "기록" 과정 도중 방출된 ePMMA 기체의 발색성 매체 중 4 개 지점의 형광을 보여준다.
- <47> 도 4는 도 2의 4 개 스팟의 2D 스캐닝을 보여준다.
- <48> 도 5는 도 3의 4 개 스팟의 2D 스캐닝을 보여준다.
- <49> 도 6은 도 2의 3 개 하부 스팟을 통한 1D 스캔을 보여준다.
- <50> 도 7은 도 3의 3 개 하부 스팟을 통한 1D 스캔을 보여준다.
- <51> 도 8은 흡수 및 발광 사이에 매우 작은 중첩을 보여주는 본 발명의 화합물 (I)의 흡수 및 발광 스펙트럼을 보여준다.
- <52> 도 9는 2 개의 시판 형광 염료인 (A) 플루오레신 (Fluorescin) 및 (B) 로다민(Rhodamine)에서 흡수 및 발광 사이의 커다란 중첩을 보여준다.

도면

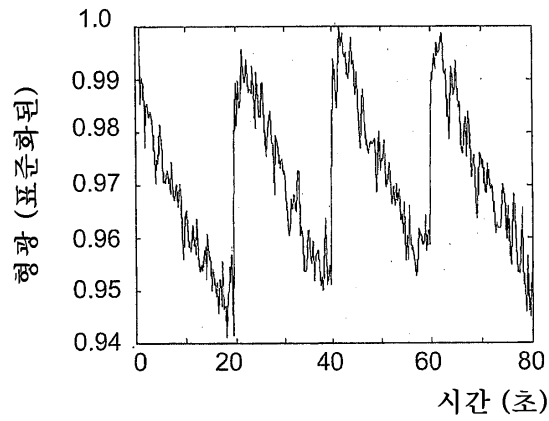
도면1



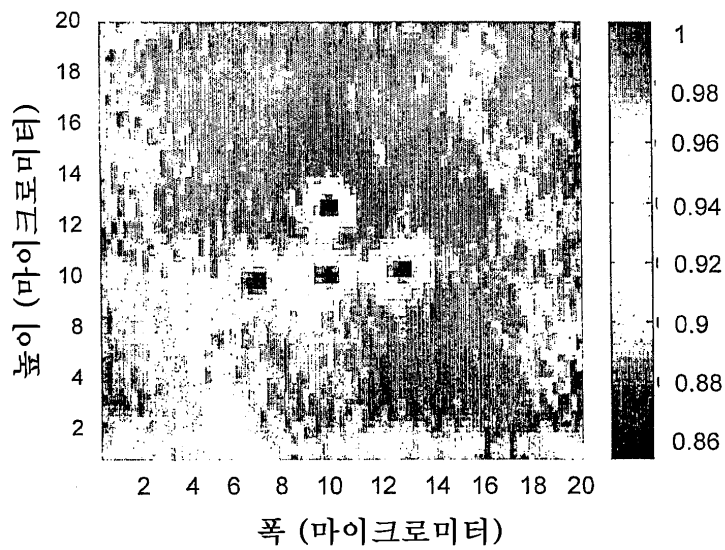
도면2



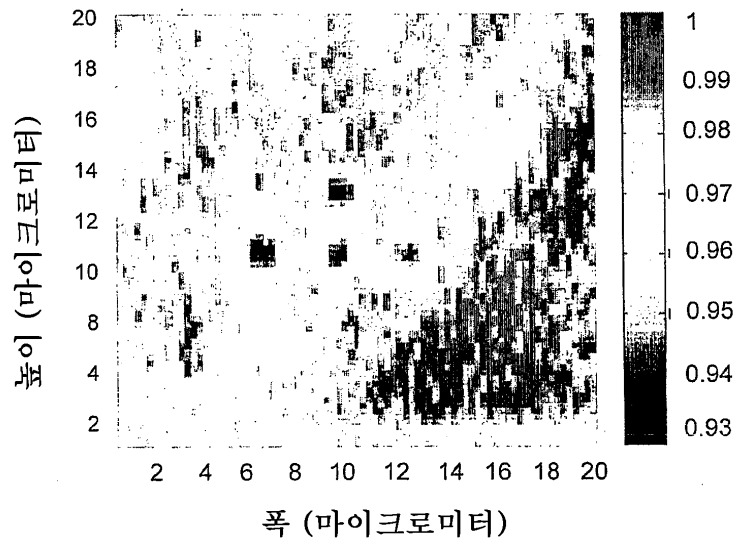
도면3



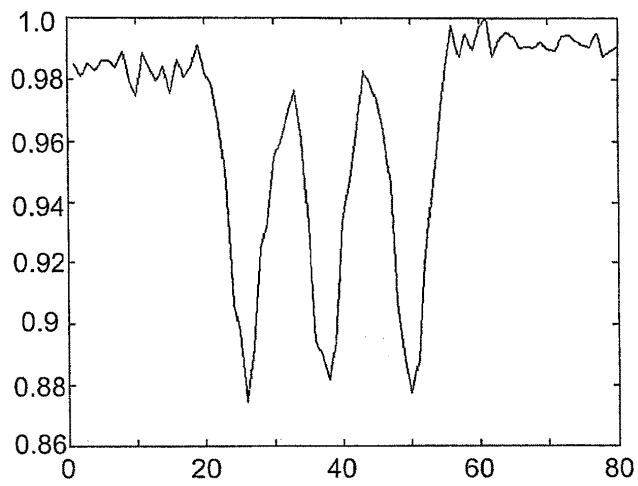
도면4



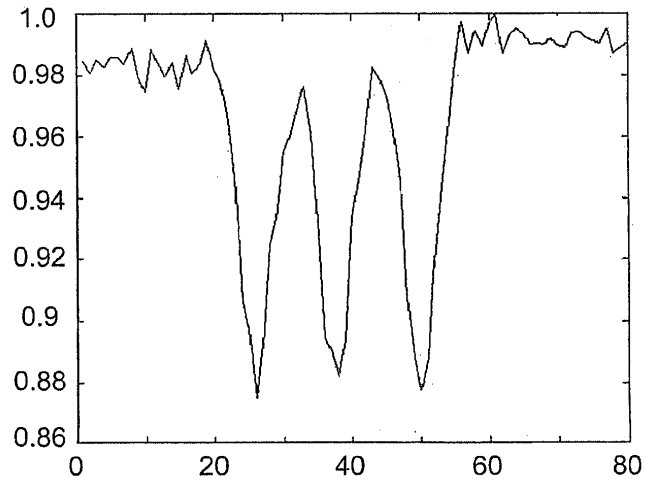
도면5



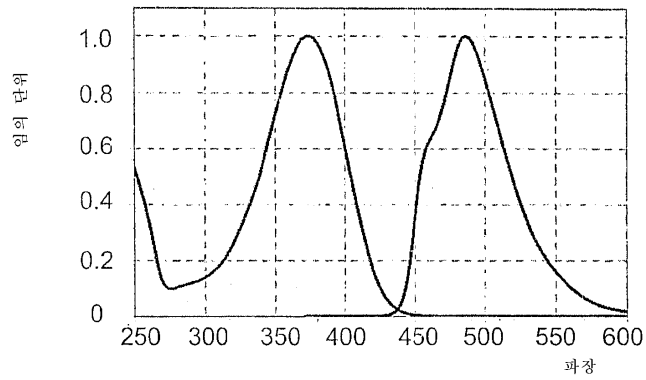
도면6



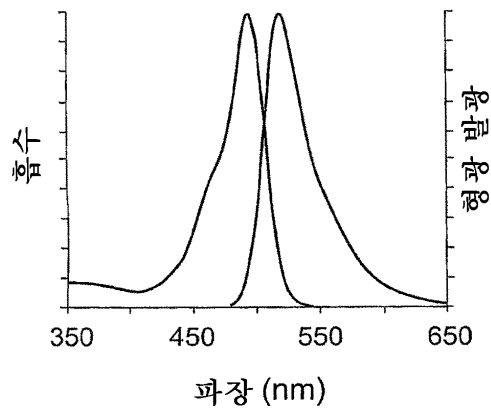
도면7



도면8



도면9A



도면9B

