(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09B 23/00
C09B 69/02

(45) 공고일자 2005년02월07일
(11) 등록번호 10-0468941
(24) 등록일자 2005년01월20일

(21) 출원번호 10-2004-7014893 (분할)
(22) 출원일자 2004년09월21일
(62) 원출원 특허 10-1999-7005536
원출원일자 : 1999년06월18일
번역문 제출일자 2004년09월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1997/006912
(86) 국제출원출원일자 1997년12월11일

(65) 공개번호 10-2004-0097197
(43) 공개일자 2004년11월17일
심사청구일자 2002년12월07일
(87) 국제공개번호 WO 1998/28737
(87) 국제공개일자 1998년07월02일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 가나, 감비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨, 감비아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 3140/96 1996년12월20일 스위스(CH)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 볼레프하인츠
스위스 체하-4232 페렌 슈타이넨뷜슈트라쎄 173

슈미트랄터베아트
스위스 체하-4416 부벤도르프 브라이텐슈트라쎄 27

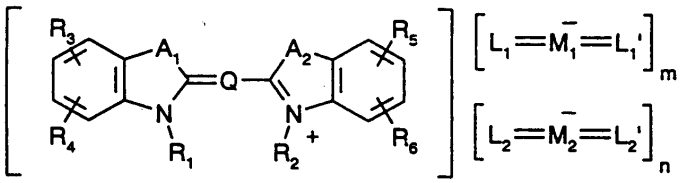
(74) 대리인 김영관
홍동오

심사관 : 원호준

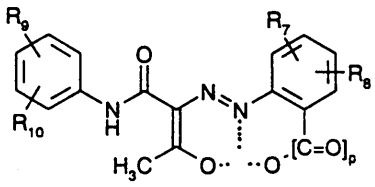
(54) 착물 폴리메틴 염료

요약

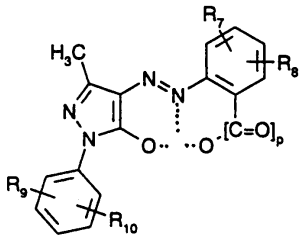
본 발명은 화학식 1의 염료에 관한 것이다.
화학식 1



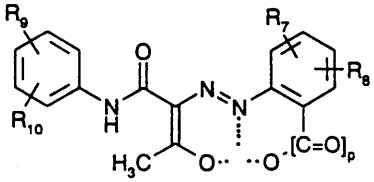
위의 화학식 1에서,
A_1과 A_2는 서로 각각 독립적으로 $C(CH_3)_2$, O, S, Se, 또는 치환되지 않거나 C_1-C_5 알킬 또는 벤질로 치환된 CH=CH이고,
M_1과 M_2는 서로 각각 독립적으로 Cr^{3+} 또는 Co^{3+} 이고,



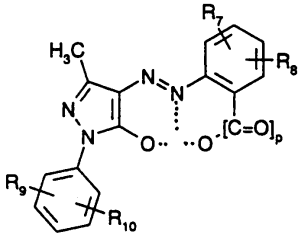
L_1과 L_1'은 서로 각각 독립적으로 화학식 2 또는



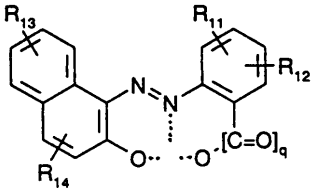
3의 리간드이고,



L_2와 L_2'는 서로 각각 독립적으로 및 L_1 및 L_1'와 독립적으로 화학식 2,



3 또는



4의 리간드이고,
m은 0.2 내지 1.0의 수이고,
n은, m에 의존적인 수로서, m과 n의 합이 1.0이 되게 하는 0.0 내지 0.8의 수이고,
p와 q는 서로 각각 독립적으로 0 또는 1이고,
Q는 CR_{15}, CR_{15}-CR_{16}=CR_{17} 또는 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}-CR_{18}=CR_{19} 이다.

색인어

착물 폴리메틴 염료

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 1회 쓰기 기록 매체(write-once recording media)에 정보를 광학적으로 기록하는 분야에 속하는 발명으로서, 여기서, 정보 피트(pit)는 기록된 영역과 기록되지 않은 영역에서의 착색제의 상이한 광학 특성에 의해 구별된다. 이러한 기술은 통상적으로 WORM으로 지칭되고, 또한, 예를 들면, CD-R 또는 DVD-R을 포함한다.
770 내지 830nm의 파장에서 기록가능한 컴팩트 디스크(CD-R)는 '옵티칼 데이터 스토리지(Optical Data Storage) 1989'[참조: Technical Digest Series, Vol. 1, 45 (1989)]에 공지되어 있다. 오렌지 북 스탠다드(Orange Book Standard)에 따라, 매체는 특히 기록 파장에서 65% 이상의 기본 반사율을 가져야 한다. 기록 매체는, 예를 들면, 시아닌 염료 또는 아조 금속 착물일 수 있다.
보다 최근의 630 내지 690nm의 범위에서 방출하는 압축되고 강력한 적색 다이오드 레이저(diode laser)를 사용함으로써, 원칙적으로 데이터 충전 밀도가 5 내지 8배 향상될 수 있으며, 그 이유는 트랙 간격(정보 트랙이 2회전하는 사이의 간 격)과 피트 크기가 통상적인 CD보다 약 1/2로 감소될 수 있기 때문이다. DVD-R 시스템에 대한 필요조건은 바이올렛 북 스탠다드(Violet Book Standard)에서 찾을 수 있다.
그러나, 이로 인해 사용되는 기록층에 고 굴절율, 고 일광 안정성 및 고 에너지 레이저 방사(기록하는 경우)에 대한 고 감도와 함께 저 레이저 방사(판독하는 경우)에서의 안정성 뿐만 아니라 고체 상태에서 흡수 밴드의 최적 위치 및 형태와 같은, 실질적으로 보다 많은 것을 요구한다. 이는 특히 통상적으로 고체 상태에서의 흡수가 용액에서의 흡수와 실질적으로 및 예견할 수 없게 상이하다는 문제점으로 인해 복잡하다. 상이한 염료의 상이한 특성 간의 절충점을 찾기 위해 특히 몇몇 염료 성분의 혼합물을 사용하게 되었다.
EP 제649,884호는 780 내지 790nm의 범위에서 특정 광학 특성을 갖는 광학 기록용 혼합물의 사용을 기재하고 있다. 이들 혼합물은 특정 비이온성 아조피리돈 염료 및 하나 이상의 제2 염료로 이루어지며, 한 실시예에서 사용된 제2 염료는 US 제5,426,015호에 공지된 시아닌 염료 양이온 및 비스-아조피리돈 니켈 음이온으로 이루어진 염이다. 염료 둘 다 심청색이고, 혼합물은 넓은 흡수 밴드를 갖는다.
US 제5,547,728호는 또한 780nm에서 특정 광학 특성을 갖고, 양이온성 시아닌 염료(특히 인도디카보시아닌 염료) 및 니켈로 금속화된 비이온성 또는 양이온성 포마잔 염료의 혼합물로 이루어진 광학 기록층을 기재하고 있다. 실시예에서 혼합물 비율은 85:15 내지 50:50으로 다양하다.
EP 제483,387호는 양이온성 시아닌 염료와 중성 또는 양성 헤테로사이클릭 청색 아조 염료{여기서, 지시된 아조 염료는, 예를 들면, 니켈-디-[2-(5'-클로로피리드-2'-일)-아조-5-디에틸아미노페놀레이트]이다}와의 혼합물로 이루어진 광안정성 기록층을 갖는 광학 기록 매체를 기재하고 있다. 이들 염료 혼합물은 600 내지 800nm에서 흡수한다.
EP 제676,751호는 770 내지 830nm에서 반사율이 65% 이상이고, 630 내지 690nm에서 15% 이상이며, 630nm 미만에서 흡수하는 하나의 성분과 630 내지 900nm에서 흡수하는 다른 성분과의 혼합물을 포함하는 광학 기록 매체를 기재하고 있다. 언급한 성분들은 시아닌 염료 및 아조 금속 착물이다. 기재되어 있는 것은 우세하게는 비이온성 헤테로사이클릭 아조 금속 착물 및 이에 첨가된 소량의 이온성 시아닌 염료로 이루어진 혼합물을 포함하는 여러 배합물이다.
JP 제3/51,182호는 시아닌 염료 양이온 뿐만 아니라 페닐 환에서 니트로 그룹 또는 할로겐 그룹으로 치환되고 또한 나프틸 환에서 아민 그룹 또는 아미드 그룹으로 치환된 친핵성 아조 금속 착물 음이온을 포함하는 광학 기록 매체를 기재하고 있다. 아조 금속 착물 음이온은 페놀아조나프텐 크롬 착물로서 기재되어 있다. 그러나, 이들 착물은 광학 기록 매체 중에서 600 내지 800nm의 범위에서 높은 2차 흡수를 갖는 단점이 있음을 발견하였다. 더욱이, 발명의 설명으로부터 '시아닌' 양이온으로 이루어진 구조가 어떤 것인지를 결정할 수 없다.
US 제4,626,496호는 유기 염료 양이온 및 금속 착물 음이온으로 이루어진 '복염' 뿐만 아니라 또 다른 유기 염료와의 혼합물을 포함하는 광학 기록 매체를 기재하고 있다. 유기 염료 양이온으로서, 예를 들면, 폴리메틴, 금속 착물 음이온 으로서, 예를 들면, 니켈(III)-비스-(3,4,6-트리클로로페닐-1,2-디티올레이트) 및 기타 염료로서, 예를 들면, 폴리메틴 염료가 기재되어 있다. 발명의 설명에 따라, 금속 착물 음이온은 바람직하게는 염료 양이온에 비하여 장파장측 흡수를 가져야 한다. 또한, US 제5,426,015호에 기재되어 있는 바와 같이 이들 혼합물은 편평 장파 흡수 에지와 함께 넓은 흡수 밴드를 가지며 CD-R로서 부적합하다.
JP 제03/224,793호는 광학 기록 매체를 기재하고 있고, 기록층은 나프토피롤 시아닌 염료와 보다 단파장에서 흡수가 최대인 추가의 염료와의 혼합물로 이루어진다. JP 제03/150189호로부터 이들 나프토피롤 시아닌 염료는 비교 벤조티아졸 시아닌 염료보다 내구성이 보다 우수함을 알 수 있다. 추가의 염료로서, JP 제03/224793호는 시아닌만을 기재하고 있고, 이의 최대 흡수가 바람직하게는 단파장 측으로 20nm 이상 이동되어야 하지만, 이의 파장은 650nm보다 길어야 한다. 기재된 음이온은 특히 나프토피롤 시아닌 염료용 급냉제 및 광안정화제로서 US 제5,204,220호에 공지된 니켈 테트라티올레이트 착물이다.
JP 제05/147,356호는 광학 기록 매체를 기재하고 있으며, 이의 광 흡수층은 시아닌 퍼클로레이트 및 암모늄 금속 폴리티올레이트 착물 또는 포스포늄 금속 폴리티올레이트 착물로 이루어진다. 이들은 향상된 내구성을 갖는다고 기술되어 있다.
JP 제08/310,129호는 광학 기록 매체를 기재하고 있고, 이의 기록층은 인돌레닌펜타메틴 시아닌 염료와 1-데하이드로-2-(1'-피라졸릴)-4-(4'-디알킬아미노페닐)-이미노-5-페닐이미다졸 전이 금속 착물과의 혼합물로 이루어진다. 이들의 재 생 특성은 향상된 내구성을 갖는다고 기술되어 있다.
또한, JP 제01/229,694호는 광학 기록을 위한 특정 시아닌 혼합물을 사용하는 것을 기재하고 있고, JP 제61/8,384호는 시아닌 염료 및 추가로 시아닌 염료 양이온 및 테트라티오-배위 전이 금속 음이온으로 이루어진 염을 포함하는 광학 기록 매체를 기재하고 있다.
JP 제04/308,791호는 광학 기록 매체를 기재하고 있고, 이의 레이저 방사-흡수 염료는 특정 시아닌 또는 아조 금속 착물 발색단을 포함하는 동일한 발색단의 3개 이하의 성분의 혼합물로 이루어진다. 당해 혼합물의 성분은 통상적으로

50nm 이하 상이한 최대 흡수를 가져야 한다.
마지막으로, 다른 혼합물은 또한 EP 제528,512호에 공지되어 있으며, 여기서, 최대 흡수가 상이한 2개의 시아닌 양이온을 사용하고, 목적하지 않는 시아닌의 단파 흡수를 차단하기 위해서 바람직하게는 400 내지 500nm에서 흡수하는 화합물(예: 4-니트로-4'-아미노아조벤젠)을 추가로 첨가한다.
그러나, 또한 몇몇 성분으로 이루어진 공지된 기록층은 여전히 완전히 만족할 수 있는 정도로 목적하는 특성을 갖지 않음이 밝혀졌다. 특히 흡수 밴드의 절반폭, 장파 흡수 에지의 위치 및 경사도, 그 이상의 흡수, 감도, 기록 동안의 굴절율 변화 또는 광 안정성 또는 이들 파라미터 몇몇은 함께 요구에 부합되지 않거나, 만족스럽지 않은 정도로만 부합된다.

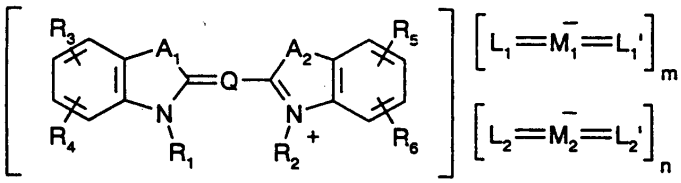
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

매우 놀랍게도, 특성이 향상된 광학 기록 매체가, 기록층에 사용되는 염료가 시아닌 염료이고 음이온이 특정 아조 금속 착물 또는 아조 금속 착물의 특정 혼합물로 이루어지는 경우 수득됨을 발견하였다. 고 굴절율, 감도 및, 특히 광 안정성 사이의 향상된 절충점 및 또한 고체 상태에서의 흡수 밴드의 위치 및 형태 이외에, 본 발명의 염료는 적합한 무정형 형태와 유리한 분해 온도를 갖는다. 레이저 빔을 사용하는 기록 공정 동안, 굴절율은 매우 많이 변화되고, 기록은 놀랍게도 보다 낮은 에너지에서 이미 영향을 받을 수 있다. 보다 높은 감도와 유리하게는 기록 동안 용적의 변화없이 실질적으로 유지되는 유리한 형태로 인해, 피트 형성은 보다 잘 조절될 수 있다. 또한 이로 인해 유리하게는 보다 적은 중복 코드를 사용함에 따라 데이터 충전 밀도가 증가된다.

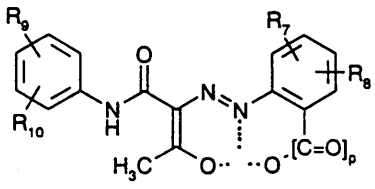
발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명은 기판, 하나 이상의 화학식 1의 염료를 포함하는 기록층 및 반사층을 포함하는 광학 기록 매체에 관한 것이다.

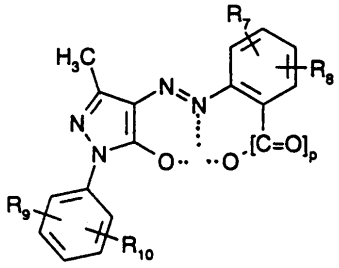
화학식 1



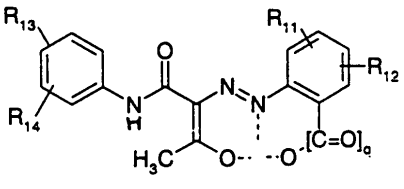
위의 화학식 1에서,
A_1과 A_2는 서로 각각 독립적으로 $C(CH_3)_2$, O, S, Se, 또는 치환되지 않거나 C_1-C_5 알킬 또는 벤질로 치환된 CH=CH이고,
M_1과 M_2는 서로 각각 독립적으로 Cr^{3+} 또는 Co^{3+} 이고,



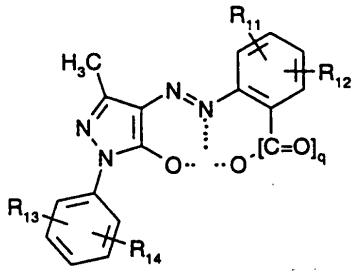
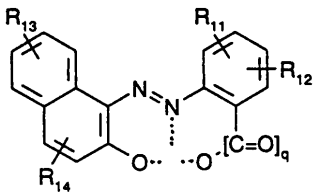
L_1과 L_1'은 서로 각각 독립적으로 화학식 2 또는



3의 2가 음이온 리간드이고,



L_2와 L_2'는 서로 각각 독립적으로 및 L_1 및 L_1'와 독립적으로 화학식 4,

5 또는 6의 2가 음이온 리간드이고,

m은 0.2 내지 1.0의 수이고,

n은, m에 의존적인 수로서, m과 n의 합이 1.0이 되게 하는 0.0 내지 0.8의 수이고,

p와 q는 서로 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

Q는 CR_{15}, $CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}$ 또는 $CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}-CR_{18}=CR_{19}$ 이고,

R_1 과 R_2 는 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시, C_1-C_{12} 알콕시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알케닐이거나, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{20} 또는 R_{20} 과 R_{21} 로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이고,

R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14} 는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, $SO_2NR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, $NHCOOR_{25}$, $NR_{24}COOR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 C_1-C_{12} 알콕시이거 나,

R_3 과 R_4 및/또는 R_5 와 R_6 은 함께 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 1,4-부타-1,3-디에닐렌이어서 나프틸이 공유 페닐과 함께 형성되고,

R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18} 및 R_{19} 는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬 또는 $NR_{22}R_{23}$ 이거나,

R_{15} 와 R_{17}, R_{16} 과 R_{18}, 또는 R_{17} 과 R_{19} 는 함께 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, o-페닐렌, α,2-벤질리덴 또는 1,8-나프틸리덴이고,

R_{20} 과 R_{21} 은 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, $SO_2NR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, $NHCOOR_{25}$, $NR_{24}COOR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 C_1-C_{12} 알콕시이고,

R_{22} 와 R_{23} 은 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이거나,

R_{22} 와 R_{23} 은 결합하는 질소원자와 함께, 각각 치환되지 않거나 1 내지 4개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 카바졸, 페녹사진 또는 페노티아진이고,

R_{24} 와 R_{25} 는 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이고,

R_{26} 과 R_{27} 은 서로 각각 독립적으로 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, $NR_{28}R_{29}$, $CONH_2$, $CONHR_{28}$, $CONR_{28}R_{29}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, $SO_2NR_{28}R_{29}$, COOH, $COOR_{30}$, $NHCOR_{31}$, $NHCOOR_{31}$, $NR_{30}COR_{31}$, $NR_{30}COOR_{31}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이고,

R_{28} 과 R_{29} 는 서로 각각 독립적으로 수소, C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐이거나,

R_{28} 과 R_{29} 는 결합하는 질소원자와 함께, 각각 치환되지 않거나 1 내지 4개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린, 또는 카바졸, 페녹사진 또는 페노티아진이고,

R_{30} 과 R_{31} 은 서로 각각 독립적으로 C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐이다.

알킬 또는 알케닐은 직쇄 또는 측쇄의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭일 수 있다. 따라서, C_1-C_{12} 알킬은, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급-부틸, 이소부틸, 3급-부틸, 사이클로부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, n-헥실, n-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 노닐, 트리메틸사이클로헥실, 데실, 멘틸, 튜질, 보르닐, 1-아다만틸, 2-아다만틸 또는 도데실이다.

C_2-C_{12} 알케닐은, 2개 이상의 이중결합이 임의로 분리되거나 공액될 수 있는, 일치환 또는 다치환된 C_2-C_{12} 알킬, 예를 들면, 비닐, 알릴, 2-프로펜-2-일, 2-부텐-1-일, 3-부텐-1-일, 1,3-부타디엔-2-일, 2-사이클로부텐-1-일, 2-펜텐-1-일, 3-펜텐-2-일, 2-메틸-1-부텐-3-일, 2-메틸-3-부텐-2-일, 3-메틸-2-부텐-1-일, 1,4-펜타

디엔-3-일, 2-사이클로펜텐-1-일, 2-사이클로헥센-1-일, 3-사이클로헥센-1-일, 2,4-사이클로헥사디엔-1-일, 1-p-멘텐-8-일, 4(10)-튜젠-10-일, 2-노르보르넨-1-일, 2,5-노르보르나디엔-1-일, 7,7-디메틸-2,4-노르카라디엔-3-일 또는 헥세닐, 옥 테닐, 노네닐, 데세닐 또는 도데세닐의 상이한 이성체이다.

C_{7}-C_{12} 아르알킬은 통상적으로 벤질, 2-벤질-2-프로필, β-페닐-에틸, 9-플루오레닐, α,α-디메틸벤질, ω-페닐부틸 또는 ω,ω-디메틸-ω-페닐부틸이다.

C_{6}-C_{12} 아릴은 통상적으로 페닐, 나프틸, 비페닐릴 또는 2-플루오레닐이다.

C_{1}-C_{12} 알콕시는 O-C_{1}-C_{12} 알킬이다.

할로겐은 클로로, 브로모, 플루오로 또는 요오도이다. 플루오로 또는 클로로가 바람직하다.

각각 할로겐, 하이드록시, C_{1}-C_{12} 알콕시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_{1}-C_{12} 알킬 또는 C_{2}-C_{12} 알케닐은 통상적으로 2-클로로에틸, 트리플루오로메틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 트리클로로비닐, 퍼플루오로도데실, 2-하이드록시에틸, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-부톡시에틸, 2,3-디하이드록시프로필, 2,3-디메톡시프로필, 2,3-디메톡시프로필 또는 2-시아노에틸, 바람직하게는 트리플루오로메틸, 2-하이드록시에틸, 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸 또는 2-시아노에틸이다.

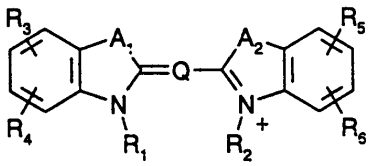
기록층은 바람직하게는, 기록층의 중량을 기준으로 하여, 하나 이상의 화학식 1의 화합물을 60중량% 이상 포함한다.

화학식 1의 화합물 이외에, 신규한 기록 매체는 하나 이상의 염, 예를 들면, 염화암모늄, 브롬화암모늄, 펜타데실암모늄 클로라이드, 염화나트륨, 브롬화칼륨, 황산나트륨, 요오드화나트륨, 나트륨 메틸설포네이트 또는 나트륨 메틸설페이트를 함유할 수 있는 데, 여기서, 이온은 예를 들어, 사용된 성분으로부터 발생할 수 있다. 존재하는 경우, 이들 추가의 염은 바람직하게는 무색이고, 기록층의 전체 중량을 기준으로 하여, 20중량% 미만, 특히 바람직하게는 10중량% 이하, 매우 특히 바람직하게는 1중량% 이하의 양으로 존재한다.

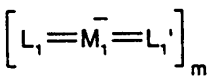
그러나, 신규한 기록 매체는 바람직하게는 필수적으로 어떠한 추가의 무기염도 함유하지 않는다.

화학식 1의 화합물 이외에, 신규한 기록 매체의 기록층은 또한 추가의 이온성 염료, 예를 들면, 화학식 7의 시아닌의 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 퍼클로레이트, 퍼요오데이트, 카보네이트, 하이드로겐카보네이트, 설페이트, 하이드로겐설페이트, 포스페이트, 하이드로겐포스페이트, 디하이드로겐포스페이트, 헥사플루오로포스페이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로안티몬에이트, 아세테이트, 옥살레이트, 메실레이트, 트리플레이트, 토실레이트, 메틸 설페이트, 페놀레이트 또는 벤조에이트를 함유하거나, 화학식 8 또는 9의 금속 아조 착물의 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, $[Mg^{2+}]_{1/2}$, $[Ca^{2+}]_{1/2}$, 메틸암모늄, 에틸암모늄, 펜타데실암모늄, 이소프로필암모늄, 디사이클로헥실암모늄, 테트라메틸암모늄, 테트라에틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 벤질트리메틸암모늄, 벤질트리에틸암모늄, 메틸트리옥틸암모늄, 트리도데실메틸암모늄, 테트라부틸포스포늄, 테트라페닐포스포늄, 부틸트리페닐포스포늄 또는 에틸트리페닐포스포늄염을 또한 함유할 수 있다. 존재하는 경우, 추가의 이온성 염료는, 기록층의 전체 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 20중량% 미만의 양으로 존재한다.

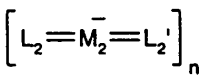
화학식 7



화학식 8



화학식 9



위의 화학식 7 내지 9에서,

A_{1}, A_{2}, L_{1}, L_{2}, L_{1}', L_{2}', M_{1}, M_{2}, Q, R_{1} 내지 R_{6}, m 및 n은 위에서 정의한 바와 같다.

그러나, 신규한 기록 매체는 필수적으로 어떠한 추가의 이온성 염료도 함유하지 않는다.

필요한 경우, 추가의 비이온성 염료를 또한 가할 수도 있지만, 기록층을 기준으로 하여, 바람직하게는 20중량% 이하, 특히 바람직하게는 5중량% 이하의 양으로만 가한다. 그러나, 어떠한 추가의 염료도 가하지 않는 것이 매우 특히 바람직하다. 가하는 경우, 염료는 유리하게는 화학식 1의 염료에 대해 단파장측으로 이 동되는 최대 흡수를 갖는다.

또한 신규한 기록 매체는 이의 특성을 개질시키는 첨가제, 예를 들면, 안정화제, 킥커(kicker) 또는 융점 강하제를 함유할 수 있다. 기록가능한 기록 매체용 첨가제 및 이의 사용량은 그 자체로서 공지되어 있다. 첨가제, 예를 들면, EP

제600 427호에 기재된 화합물을 첨가함으로써 레이저 방사에 의해 생성된 피트의 형태를 보다 잘 조절할 수 있어서 향상된 완전무결한 신호를 재생하게 된다. 바람직한 첨가제는 메탈로센 또는 금속 아세틸아세토네이트, 금속 디티오카바메이트 또는 금속 디티오포스페이트와 같은 유기금속 화합물 또는 전이 금속의 금속 착물이며, 기록층의 전체 중량을 기준으로 하여, 통상적으로 100중량% 이하, 바람직하게는 50중량% 이하, 가장 바람직하게는 20중량% 이하의 양으로 사용할 수 있다.

신규한 기록 매체는 바람직하게는 하나의 화학식 1의 단일 염료를 함유한다.

특히 바람직하게는 본 발명의 기록층은, 필수적으로 하나 이상의 화학식 1의 염료, 각각 기록층의 전체 중량을 기준으로 하여, 임의로 하나 이상의 임의의 유기금속 화합물 또는 전이 금속의 금속 착물 50중량% 이하 및 임의로 하나 이상의 임의의 무색 염 20중량% 미만의 양으로 이루어진다. 매우 특히 바람직하게는 기록층은 화학식 1의 염료, 임의의 유기금속 화합물 또는 전이 금속의 금속 착물 20중량% 이하 및 임의의 무색 염 1중량% 이하의 양으로 이루어진다.

리간드 L_2 또는 L_2'는 바람직하게는 화학식 4 또는 5의 리간드이다. 특히 바람직하게는 2개 이상의 리간드 L_1, L_1', L_2 또는 L_2'는 화학식 2, 3, 4 또는 5의 리간드와 같다.

M_1과 M_2는 바람직하게는 Co이다.

A_1과 A_2는 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 $C(CH_3)_2$, O, S 또는 CH=CH이다. A_1과 A_2는 특히 바람직하게는 $C(CH_3)_2$ 또는 S, 가장 바람직하게는 S이다.

p와 q는 바람직하게는 0이다.

Q는 바람직하게는 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17} 또는 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}-CR_{18}=CR_{19}이다.

Q는 특히 바람직하게는 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}이다.

R_1과 R_2는 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, 또는 치환되지 않거나 R_{20} 또는 R_{20}과 R_{21}로 치환된 C_7-C_{12} 아르알킬이다.

R_3, R_4, R_5 및 R_6은 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이거나, R_3과 R_4 및/또는 R_5와 R_6은 함께 1,4-부타-1,3-디에닐렌이어서 나프틸이 공유 페닐과 함께 형성된다.

R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 수 소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이다.

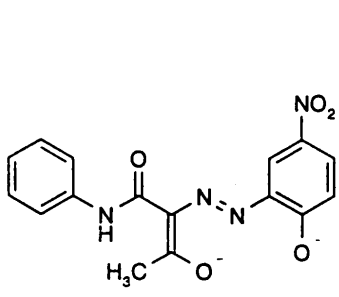
R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18} 및 R_{19}는 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 페닐이다.

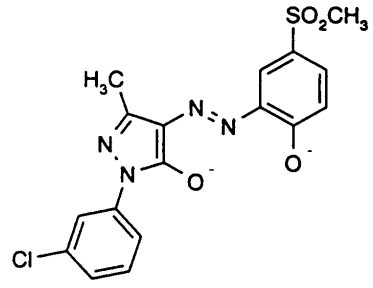
R_{20}과 R_{21}은 바람직하게는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이다.

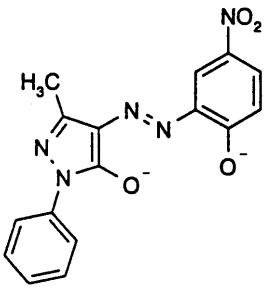
R_{22}와 R_{23}은 서로 각각 독립적으로 치환되지 않거나 C_1-C_8 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이거나, R_{22}와 R_{23}은 결합하는 질소원자와 함께, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린이다.

R_{24}와 R_{25}는 서로 각각 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이다.

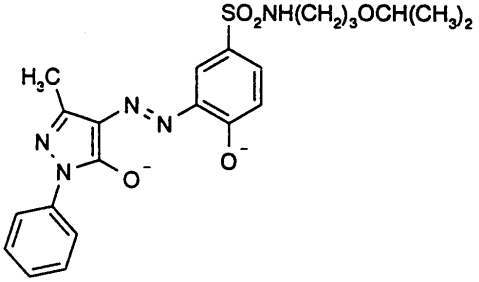
특히 바람직하게는 하나 이상의 2가 음이온 리간드 L_1, L_1', L_2 또는 L_2'는 화학식



,


,


또는



의 리간드이다.

매우 특히 바람직하게는 모든 2가 음이온 리간드 L_1, L_1', L_2 및 L_2'의 구조는 이들 4개의 구조로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

화학식 1의 염료 그 자체는 신규하고, 따라서, 또한 본 발명의 목적이다. 바람직한 염료는 광학 기록층의 성분으로서 바람직한 것과 동일하다.

화학식 1의 염료는 공지된 염료와 유사하게 그 자체가 공지된 방법에 의해 공지된 물질로부터 제조할 수 있다. 적합한 제조방법은, 예를 들면, 목적하는 염료가 침전되고 각각의 목적하지 않는 짝이온이 용액 중에 잔류하거나, 목적하는 염료가 용액 중에 잔류하고 목적하지 않는 짝이온이 침전되거나, 또한 양이온성 또는 음이온성 이온 교환체 상에서 목적하지 않는 짝이온을 제거하는, 염 혼합물로부터의 결정화와 같은 앞서 언급한 당해 기술분야에 기술된 방법이다. m이 1인 화학식 1의 염료인 경우, 통상적으로 균일한 아조 금속 착물 리간드를 사용하고, m이 1 미만인 화학식 1의 염료인 경우, 대신 아조 금속 착물 리간드의 혼합물을 사용한다.

신규한 화학식 1의 염료는 통상적으로 시아닌 양이온 발색단에 상응하는 장파 흡수 뿐만 아니라 아조 금속 착물 리간드의 발색단에 상응하는 보다 약한 단파 흡수를 갖는다.

화학식 1의 염료를 사용함으로써 유리하게 균질한 무정형의 저 산란 기록층을 수득하고, 놀랍게도, 고 흡광계수 및 고 굴절율도 가지면서 장파 흡수가 고체 상에서도 특히 가파르다. 다른 잇점은 고 일광 안정성 및 고 에너지 레이저 방사(기록하는 경우)에 대한 고 감도와 함께 저 레이저 방사(판독하는 경우)에서의 안정성, 균일한 피트 뿐만 아니라 양호한 열 및 저장 안정성이다.

숫자 m과 n에 따라, 화학식 1의 염료는 단일 음이온 $[L_1=M_1=L_1']^-$만을 갖거나 2개의 음이온 $[L_1=M_1=L_1']^-$ 및 $[L_2=M_2=L_2']^-$을 가질 수 있다. 원칙적으로 두번째 음이온 $[L_2=M_2=L_2']^-$을 사용할 필요는 없더라도, 매우 놀랍게도 화학식 2, 3, 4, 5 또는 6의 아조 금속 착물 음이온이 고체 상태에서 화학식 1의 염료의 장파 흡수에 상이한 영향을 미치기 때문에 화학식 2 또는 3의 리간드를 함유하는 음이온을 화학식 4, 5 또는 6의 리간드를 함유하는 음이온으로 일부 대체함으로써 고체 상태의 화학식 1의 염료의 장파 흡수를 약 10nm 이하의 범위로 선택적으로 이동시킬 수 있음을 발견하였다.

균일한 아조 금속 착물 음이온을 이들의 혼합물로 대체함으로써 화학식 1의 신규한 염료의 광학 특성을 최적으로 조절할 수 있는 실질적인 추가의 잇점을 가져다 준다. 예를 들면, 아조 금속 착물 음이온, 특정 최대 흡수를 갖는 시아닌 염을 또 다른 아조 금속 착물 음이온, 상이한 최대 흡수를 갖는 시아닌 염으로 일부 대체함으로써 시아닌 발색단을 바꾸지 않고 장파 흡수 에지를 균일하게 하지 않고서 고체 상태의 화학식 1의 염료의 장파 흡수 에지의 정확한 위치를 최적화할 수 있거나, 아조 금속 착물 음이온, 광안정성이 보다 불량한 시아닌 염을 또 다른 아조 금속 착물 음이온, 광안정성이 보다 우수한 시아닌 염으로 일부 대체함으로써 화학식 1의 염료의 광안정성을 증가시킬 수 있다.

따라서, 금속 착물 음이온 $[L_1=M_1=L_1']^-$은 통상적으로 구조적으로 매우 상이하여 이들의 시아닌 염의 최대 흡수가 고체 상태에서 5nm 이상 차이가 나는 금속 착물 음이온 $[L_2=M_2=L_2']^-$와 배합한다. 고체 상태에서 2개의 시아닌 염의 최대 흡수 차는 바람직하게는 10nm 이상이다. 금속 착물 음이온 $[L_1=M_1=L_1']^-$과 $[L_2=M_2=L_2']^-$을 배합하는 경우, 숫자 n은 바람직하게는 0.1 내지 0.7, 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.5이다.

이러한 경우에 구조적으로 상이한 금속 착물 음이온 $[L_1=M_1=L_1']^-$과 $[L_2=M_2=L_2']^-$는 다음과 같은 경우 바람직하다:

· M_1과 M_2가 상이한 금속이고;

· L_1과 L_1'이 화학식 2의 리간드인 경우, L_2와 L_2'는 화학식 5 및/또는 6의 리간드이고;

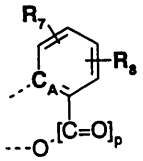
· L_1과 L_1'이 화학식 3의 리간드인 경우, L_2와 L_2'는 화학식 4 및/또는 6의 리간드이고;

· L_2가 화학식 5 또는 6의 리간드이면, L_1은 화학식 2의 리간드이고, L_1'이 화학식 3의 리간드이면, L_2'는 화학식 5의 리간드이고;

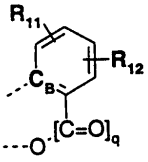
· L_1과 L_2 및/또는 L_1'과 L_2' 중의 개개의 숫자 p와 q는 상이하거나;

· L_2 또는 L_2' 중의 R_{11}과 R_{12}가 화학식 11의 아조 그룹에 결합된 C_B 원자의 π전자 밀도에 영향을 미치는 것보다 L_1 또는 L_1' 중의 R_7과 R_8이 이들의 동일성 및 위치에 의해 화학식 10의 아조 그룹에 결합된 C_A 원자의 π전자 밀도에 현저하게 상이한 영향을 미친다.

화학식 10



화학식 11



위의 화학식 10 및 11에서,

R_7, R_8, R_{11}, R_{12}, p 및 q는 위에서 정의한 바와 같다.

적합한 기판은, 예를 들면, 유리, 광물질, 세라믹 및 열경화성 물질 또는 열가소성 물질이다. 바람직한 기판은 유리 및 단독 또는 공중합체성 가소성 물질이다. 적합한 가소성 물질은, 예를 들면, 열가소성 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리메타크릴레이트, 폴리우레탄, 폴리올레핀, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리이미드, 듀로플라스틱 폴리에스테르 및 에폭시 수지이다. 기판은 순수한 형태로 존재할 수 있거나 또한 기록층용 광 안정화제로서, 특히 JP 제04/167 239호에 제안되어 있는 바와 같이, UV 흡수제 또는 염료와 같은 통상적인 첨가제를 함유할 수 있다. 후자의 경우에 있어서, 기판에 첨가된 염료가 기록층의 염료에 대해 단파장측으로 10nm 이상, 바람직하게는 20nm 이상 이동되는 최대 흡수를 갖는 것이 편리할 수 있다.

편리하게는, 기판은 600 내지 700nm 중의 한 부분 이상에서 투명하기 때문에 기록 또는 판독 파장의 입사광을 90% 이상 투과할 수 있다. 피복물 쪽에서 기판은 바람직하게는 홈 깊이 50 내지 500nm, 홈 폭 0.1 내지 0.8㎛ 및 2회전 사이의 간격 0.4 내지 1.6㎛, 특히 바람직하게는 홈 깊이 80 내지 250㎛, 보다 바람직하게는 80 내지 200㎛, 홈 폭 0.2 내지 0.5㎛, 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.4㎛ 및 2회전 사이의 간격 0.6 내지 0.8㎛, 바람직하게는 0.7 내지 0.8㎛인 나선형 가이드 홈을 갖는다. 횡단 특성이 상이한 홈은, 예를 들면, 장방형, 그네형 또는 V자형 홈이 공지되어 있다.

특히 적합한 반사층용 반사 물질은 기록 및 재생에 사용된 레이저 방사의 양호한 반사물인 금속을 포함하고, 예를 들면, 화학원소 주기율표의 제3족, 제4족 및 제5족 주요 그룹 및 아그룹 금속이다. 특히 적합한 금속은 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 및 란타나이드 금속 Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu, 및 또는 이들의 합금이다. 고 반사율 및 제조 용이성 때문에 알루미늄, 은, 구리, 금 또는 이들의 합금으로 이루어진 반사층이 특히 바람직하다.

층 구조에 따라, 최상부 층, 예를 들면, 반사층 또는 기록층에 편리하게는 두께가 0.1 내지 1000㎛, 바람직하게는 0.1 내지 50㎛, 특히 바람직하게는 0.5 내지 15㎛일 수 있는 추가의 보호층을 제공한다. 당해 보호층은, 경우에 따라, 당해 보호층 위에 도포된, 바람직하게는 두께가 0.1 내지 5mm이고 지지체 기판과 동일한 물질로 이루어진 제2 기판층에 대한 접착제로서 작용할 수도 있다. 기록층 및 반사층의 순서대로 피복된 2개의 기판을 접착층으로 연결하는 경우, 기록 매체는 양쪽 면에서 기록될 수 있는 것이 수득된다.

적합한 보호층용 물질은 주로 가소성 물질이고, 이의 박층을 기판에 또는 최 상부 층에 직접 또는 접착층에 의해 도포한다. 추가로 개질될 수 있는, 예를 들면, 기록될 수 있는 표면 특성이 양호한 기계적으로 및 열적으로 안정한 가소성 물질을 선택하는 것이 현명하다. 이들 가소성 물질은 열경화성 물질 또는 열가소성 물질일 수 있다. 바람직하게는 제조하기에 특히 용이하고 경제적인 방사선-경화된(예를 들면, UV 방사를 사용하여) 보호층을 제공한다. 많은 방사선-경화성 물질이 공지되어 있다. 방사선-경화성 단량체 및 올리고머의 예는 디올, 트리올 및 테트라올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 방향족 테트라카복실산 및 아미노 그룹에 대한 2개 이상의 오르토 위치에 C_1-C_4 알킬 그룹을 함유하는 방향족 디아민으로 이루어진 폴리이미드 및 디알킬 그룹(예: 디메틸말레인이미딜 그룹)을 함유하는 올리고머이다.

신규한 기록 매체는 또한 추가의 층, 예를 들면, 간섭층을 특징으로 할 수 있다. 또한 몇개(예: 2개)의 기록층을 갖는 기록 매체를 제조할 수 있다. 이와 같은 물질의 제조 및 용도는 당해 기술분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 이와 같은 층이 존재하는 경우, 기록층과 반사층 사이 및/또는 기록층과 기판 사이에 놓여지고, 유전체, 예를 들면, TiO_2, Si_3N_4, ZnS 또는 EP 제353 393호에 기재되어 있는 바와 같은 실리콘 수지로 이루어진 간섭층을 제공하는 것이 바람직하다.

신규한 기록 매체는 공지된 방법 그 자체로 제조할 수 있고, 상이한 피복법을 사용되는 물질 및 이들의 조작에 따라 사용할 수 있다.

적합한 피복법의 예는, 침지, 유동 피복, 도포, 나이프 피복 및 스핀 피복법 및 또한 고진공 증착법이다. 유동 피복법을 사용하는 경우, 예를 들면, 유기 용매 중의 용액을 일반적으로 사용한다. 용매를 사용하는 경우, 사용되는 기판이 이들 용매에 민감하지 않도록 주의를 기울여야 한다. 적합한 피복법 및 용매는 특히 EP 제401 791호에 기재되어 있다.

기록층은 바람직하게는 염료 용액을 스핀 피복함으로써 도포하고, 적절한 것으로 발견된 용매는 특히 알콜(예: 2-메톡시에탄올, 이소프로판올 또는 n-부탄올), 하이드록시 케톤(예: 디아세톤 알콜 또는 3-하이드록시-3-메틸-2-부탄온), 하이드록시 에스테르(예: 메틸 락테이트 또는 메틸 이소부티레이트) 또는 바람직하게는 플루오르화 알콜, 통상적으로 2,2,2-트리플루오로에탄올 또는 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올 및 이들의 혼합물이다. 기타 적합한 용매는 특히 EP 제483387호에 기재되어 있다.

금속성 반사층은 바람직하게는 스퍼터링, 진공하의 증착법 또는 화학 증착법(CVD)에 의해 도포한다. 스퍼터링 기술은 지지체에 대한 높은 접착도로 인해 금속성 반사층의 도포에 특히 바람직하다. 이들 기술은 공지되어 있고 문헌에 공지되어 있다(참조: J.L. Vossen and W. Kern, 'Thin Film processes', Academic Press, 1978).

신규한 기록 매체의 제조는 주로 판독법에 따라 좌우되고, 공지된 기능적인 원칙은 투과율 변화 또는, 바람직하게는, 반사율 변화의 기록이다.

기록 물질이 반사율 변화에 따라 제조되는 경우, 다음 구조가 사용할 수 있는 구조로서 예시된다: 투명한 지지체/기록층(하나 이상의 층)/반사층 및, 유용한 경우, 보호층(반드시 투명하지는 않음), 또는 지지체(반드시 투명하지는 않음)/반사층/기록층 및, 유용한 경우, 투명한 보호층. 전자의 경우 지지체 쪽에서 광을 조사하는 반면, 후자의 경우 기록층 쪽에서 또는, 경우에 따라, 보호층 쪽에서 방사선을 입사시킨다. 두 경우에 있어서, 광 검출기는 광원과 동일한 쪽에 있다. 본 발명에 따라 사용되는 기록 물질의 전자의 제조가 일반적으로 바람직하다.

기록 물질을 광 투과율 변화에 따라 제조하는 경우, 다음의 또 다른 구조가 적합한 예이다: 투명한 지지체/기록층(하나 이상의 층) 및, 유용한 경우, 투명한 보호층. 기록용 및 판독용 광은 지지체 쪽에서 또는 기록층 쪽에서 또는, 경우에 따라, 보호층 쪽에서 교대로 조사할 수 있고, 이러한 경우에 광 검출기는 항상 반대쪽에 존재한다.

피트를 기록 및/또는 판독하기 위한 적합한 레이저의 예는 시판되는 다이오드 레이저, 예를 들면, 파장이 635nm, 650nm, 670nm, 680nm, 780nm 또는 830nm인 GaAsAl, InGaAlP 또는 GaAs 레이저 다이오드이고, 이의 방사는 기록층에 초점을 맞춘다. 기록층 표면에서 일정하거나 가변 속도로 유도되는, 조절되고 초점을 맞춘 레이저 빔을 사용하여 고정되거나 가변성 길이의 피트를 기록함으로써 공지된 방법에 의해 기록을 수행한다.

정보의 판독은 문헌에 공지된 방법 그 자체에 의해, 특히 'CD-플레이어와 R-DAT 레코더'(참조: Claus Biaesch-Wiepke, Vogel Buchverlag, Wurzburg 1992)에 기재되어 있는 바와 같이, 레이저 방사를 사용하여 흡수율 또는 반사율 변화를 기록함으로써 수행한다. 숙련가는 이러한 요구에 친숙하다.

신규한 정보 함유 매체는 특히 WORM형의 광학 정보 물질이다. 이는 예를 들면, 컴퓨터용 작동가능한 CD(c ompact d isc)로서, CD-R(c ompact d isc- r ecordable) 또는 DVD-R(d igital v ideo d isc- r ecordable) 기록 물질로서 또는 신분 증명서로서, 또는 홀로그램과 같은 회절 광학 소자의 제조에 사용될 수 있다.

따라서, 본 발명은 또한 정보를 광학적으로 기록, 저장 또는 재생하기 위한 신규한 기록 매체의 용도에 관한 것이다. 기록은 바람직하게는 300 내지 800nm, 특히 바람직하게는 500 내지 800nm, 매우 특히 바람직하게는 600 내지 800nm의 파장에서 수행된다. 재생은 바람직하게는 600 내지 800nm의 파장에서 수행된다. 기록 및 재생은 매우 특히 바람직하게는 600 내지 800nm의 동일한 파장에서 수행된다.

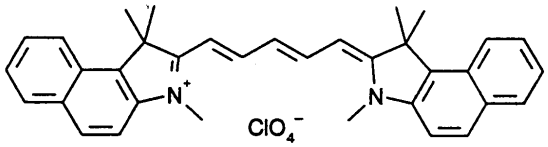
신규한 방법을 사용하여 높은 신뢰도 및 내구성을 갖고, 탁월한 기계적 및 열적 안정성 뿐만 아니라 높은 광안정성 및 피트의 뾰족한 에지 영역에 의해 구별되는, 정보를 기록할 수 있다. 특별한 잇점은 놀랍게도 신호/잡음 비율이 높고, 완전무결한 판독을 가능하게 하는 낮은 지터(jitter)이다. 높은 저장 용량은 비디오 분야에서 특히 가치있다.

다음 실시예는 본 발명을 보다 상세하게 설명한다(시아닌 이중결합의 입체화학은 미확인되었기 때문에 Z로 그어진 이중결합의 경우에, 이들의 E-형태는 또 다른 형태로 고려될 필요가 있고, 또한 트랜스로 그어진 이중결합의 경우에, 이들의 시스 형태-가능하게는 이들은 또한 상이한 이성체의 혼합물일 수 있다);

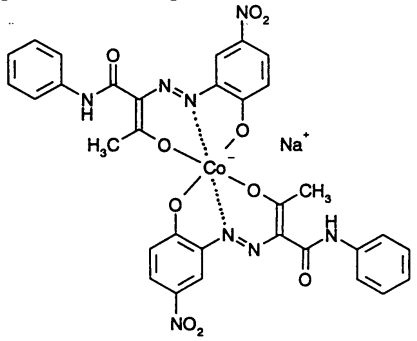
실시예 A1

화학식 CY-1의 생성물(제조원: Nippon Kankoh Shikiso Kenkyusho) 0.30g 및 화학식 AZ-1의 생성물(제조원: Ciba Specialty Chemicals Inc.) 0.39g을 메틸렌 클로라이드 20ml에 용해시킨다. 이 용액을 50℃의 회전 증발기에서 완전히 증발 농축시킨다. 잔사를 물 300ml에 현탁시키고 혼합기를 사용하여 30분 동안 교반한다. 여과 후, 잔사를 다시 물 300ml에 현탁시키고 혼합기를 사용하여 30분 동안 교반한다. 여과 후, 생성물을 물로 세척하고 50℃/160mbar에서 밤새 건조시켜 녹색 분말 0.60g(이론값의 95%)을 수득하며, 원소분석에 따라, 이는 나트륨을 0.14% 함유한다. UV/VIS(에탄올): λ_{max} = 679nm, ε = 201'810l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$.

[화학식 CY-1]



[화학식 AZ-1]



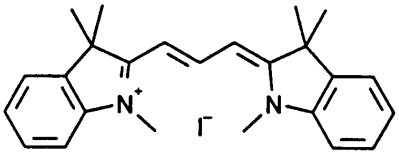
실시예 A2 내지 A24

실시예 A1의 일반적인 과정을 반복하지만, 화학식 CY-1의 시아닌을 화학식 CY-2 내지 CY-24의 시아닌으로 대체한다.

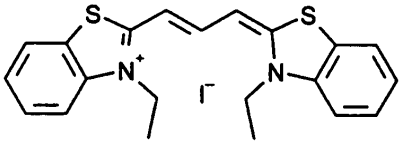
[표 1]

실시예	시아닌	양 [g]	아조 착물	양 [g]	수율 [g]	λ_{max} (에탄올) [nm]	ε (에탄올) [l·mol^{-1}·cm^{-1}]
A2	CY-2	0.17	AZ-1	0.26	0.28	548	104'280
A3	CY-3	0.51	AZ-1	0.79	1.10	559	141'190
A4	CY-4	0.50	AZ-1	0.67	0.84	564	153'170
A5	CY-5	1.50	AZ-1	2.07	3.10	573	148'660
A6	CY-6	0.50	AZ-1	0.69	1.00	578	126'640
A7	CY-7	0.25	AZ-1	0.31	0.50	579	72'144
A8	CY-8	0.50	AZ-1	0.60	0.90	580	98'280
A9	CY-9	0.50	AZ-1	0.68	0.89	587	111'870
A10	CY-10	0.50	AZ-1	0.64	0.94	596	123'010
A11	CY-11	0.20	AZ-1	0.23	0.39	685	180'080
A12	CY-12	0.50	AZ-1	0.68	0.95	565	119'390
A13	CY-13	0.50	AZ-1	0.78	1.00	582	196'100
A14	CY-14	0.50	AZ-1	0.65	0.99	573	138'120
A15	CY-15	0.20	AZ-1	0.26	0.33	569	108'100
A16	CY-16	0.20	AZ-1	0.24	0.40	579	90'550
A17	CY-17	0.16	AZ-1	0.21	0.34	580	87'630
A18	CY-18	0.20	AZ-1	0.22	0.18	563	99'640
A19	CY-19	2.00	AZ-1	2.94	3.20	560	106'590
A20	CY-20	2.00	AZ-1	2.86	3.94	565	122'860
A21	CY-21	2.00	AZ-1	2.62	2.94	577	137'690
A22	CY-22	2.00	AZ-1	2.20	3.60	679	222'770
A23	CY-23	0.20	AZ-1	0.28	0.33	577	78'210
A24	CY-24	2.50	AZ-1	3.23	5.00	577	154'910

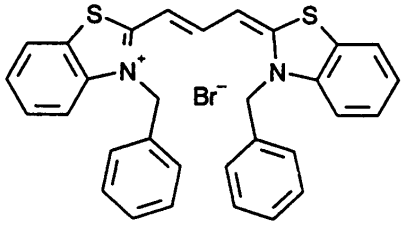
[화학식 CY-2]



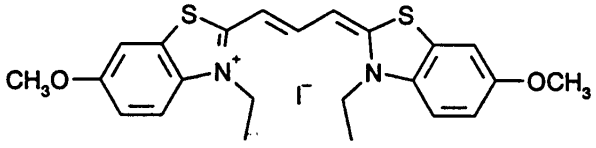
[화학식 CY-3]



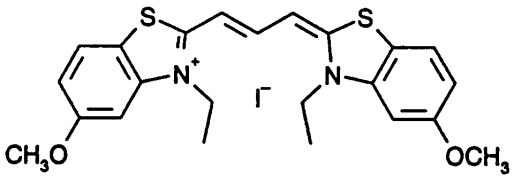
[화학식 CY-4]



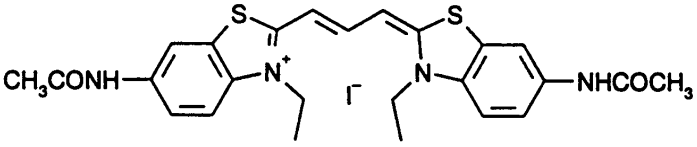
[화학식 CY-5]



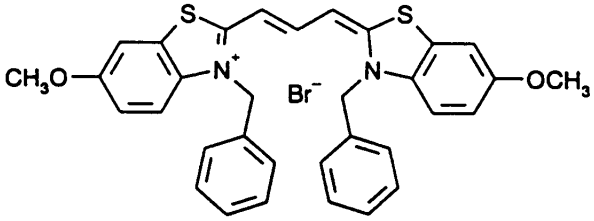
[화학식 CY-6]



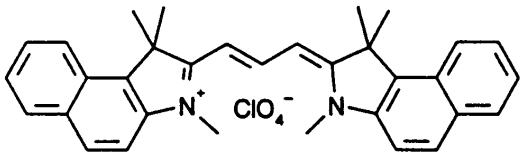
[화학식 CY-7]



[화학식 CY-8]

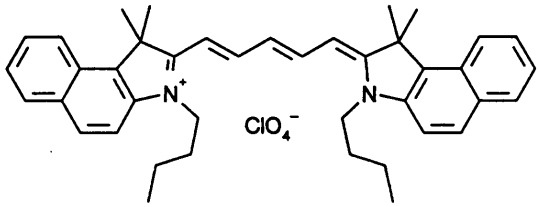


[화학식 CY-9]

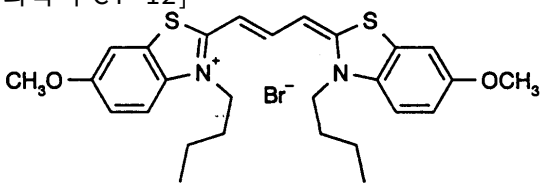


[화학식 CY-10]

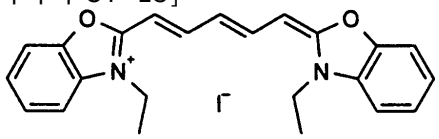
[화학식 CY-11]



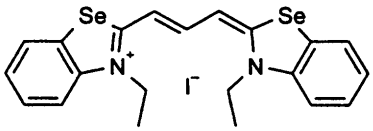
[화학식 CY-12]



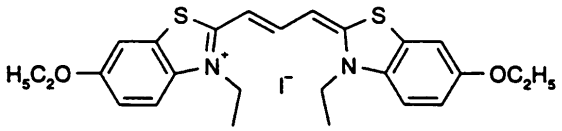
[화학식 CY-13]



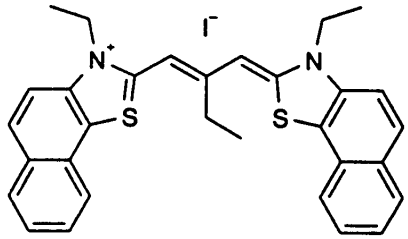
[화학식 CY-14]



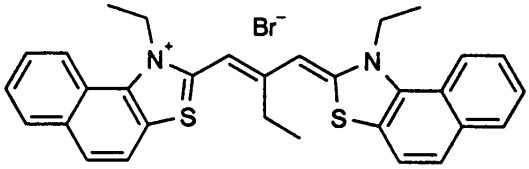
[화학식 CY-15]



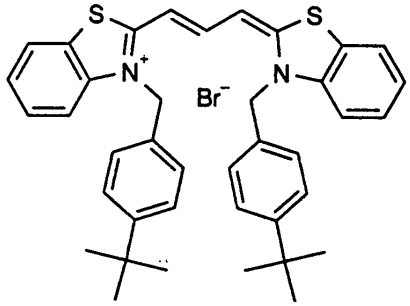
[화학식 CY-16]



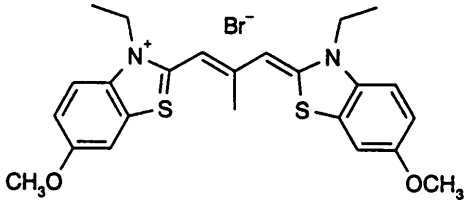
[화학식 CY-17]



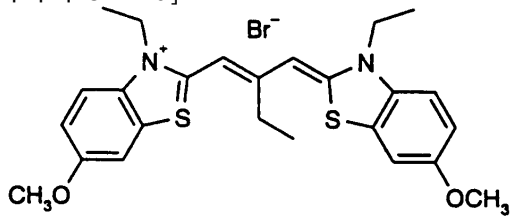
[화학식 CY-18]



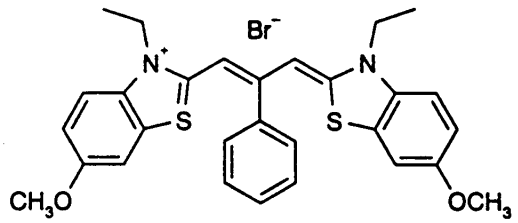
[화학식 CY-19]



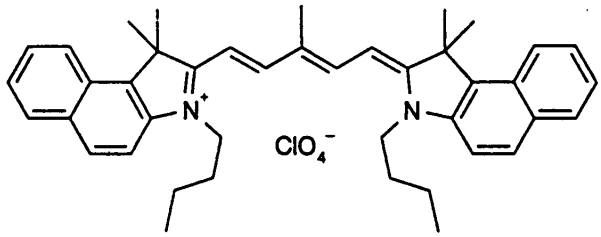
[화학식 CY-20]



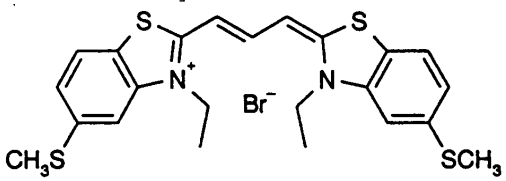
[화학식 CY-21]



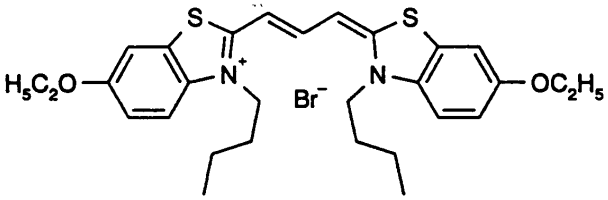
[화학식 CY-22]



[화학식 CY-23]



[화학식 CY-24]



화학식 CY-3(제조원: Aldrich), CY-9, CY-10, CY-11, CY-13, CY-14, CY-16, CY-17(NK-3229, NK-467, NK-3219, NK-1533, NK-616, NK-1056, NK-716, 제조원: 모두 Nippon Kankoh-Shikiso Kenkyusho Co., Ltd) 및 CY-22(OM-65, 제조원: Fuji Photo Film Co, Ltd)의 시아닌은 시판되고 있다. 화학식 CY-19, CY-20 및 CY-21의 시아닌은 문헌[참조: Makromol. Chem. 182 , 3427 (1981)]에 기재된 방법에 따라 제조한다. 다른 시아닌은 공지된 방법에 따라 제조할 수 있다.

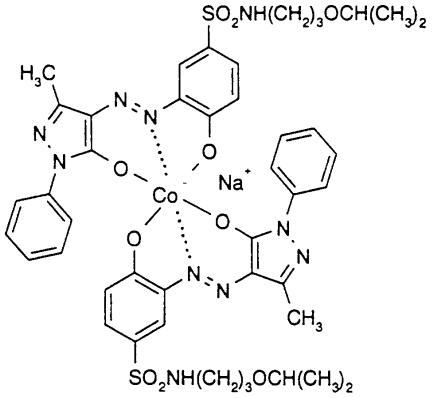
실시예 A25 내지 A54

실시예 A1의 일반적인 과정을 반복하지만, 화학식 CY-1의 시아닌 및/또는 화학식 AZ-1의 아조 금속 착물을 다음 화합물로 대체한다:

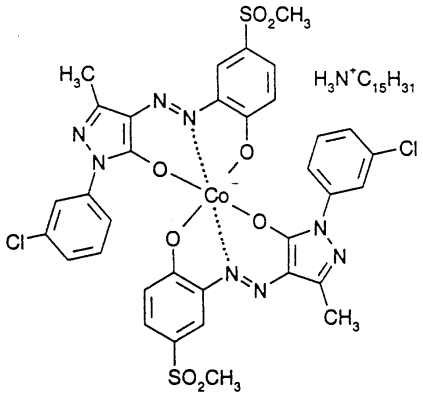
[표 2]

실시예	시아닌	양 [g]	아조 착물	양 [g]	수율 [g]	λ_{max}(에탄올) [nm]	ε(에탄올) [l mol^{-1} cm^{-1}]
A25	CY-1	0.30	AZ-2	0.51	0.70	679	177'060
A26	CY-4	0.50	AZ-2	0.87	1.06	564	142'460
A27	CY-4	0.50	AZ-3	0.94	1.18	564	141'890
A28	CY-4	0.50	AZ-4	0.78	1.03	564	123'760
A29	CY-4	0.50	AZ-5	0.79	0.99	564	102'050
A30	CY-4	0.50	AZ-7	0.82	1.10	564	126'420
A31	CY-5	0.50	AZ-2	0.90	1.25	573	128'950
A32	CY-5	0.50	AZ-3	0.96	1.17	572	118'860
A33	CY-5	0.50	AZ-7	0.82	1.03	570	95'870
A34	CY-6	0.50	AZ-2	0.93	1.20	569	105'570
A35	CY-6	0.50	AZ-3	0.96	1.20	571	99'610
A36	CY-6	0.50	AZ-7	0.84	1.00	573	97'780
A37	CY-11	50	AZ-2	76.8	126.5	684	192'340
A38	CY-11	50	AZ-3	79.8	127.5	684	181'450
A39	CY-11	50	AZ-7	69.7	114.0	684	185'620
A40	CY-12	2.50	AZ-2	4.56	6.50	576	136'620
A41	CY-12	2.50	AZ-3	4.70	6.10	576	138'940
A42	CY-12	3.00	AZ-7	5.00	6.60	576	132'060
A43	CY-13	0.50	AZ-2	1.02	1.34	582	179'310
A44	CY-13	0.50	AZ-3	1.10	1.40	582	127'800
A45	CY-13	0.50	AZ-7	0.97	1.30	582	106'720
A46	CY-15	0.20	AZ-2	0.35	0.50	568	108'180
A47	CY-15	0.20	AZ-3	0.37	0.50	569	106'600
A48	CY-15	0.20	AZ-7	0.26	0.34	569	75'200
A49	CY-18	0.20	AZ-2	0.30	0.38	564	96'360
A50	CY-18	0.20	AZ-3	0.31	0.28	563	116'070
A51	CY-18	0.20	AZ-7	0.22	0.15	564	65'810
A52	CY-24	2.00	AZ-2	3.50	5.20	577	141'230
A53	CY-24	2.00	AZ-3	3.60	5.10	577	156'540
A54	CY-24	2.50	AZ-7	3.90	5.60	577	132'280

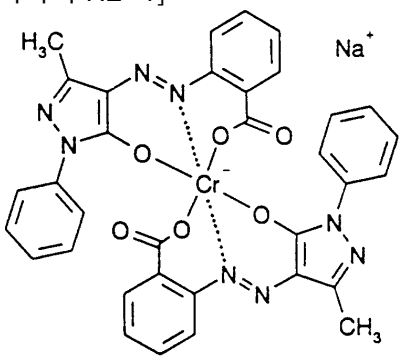
[화학식 AZ-2]



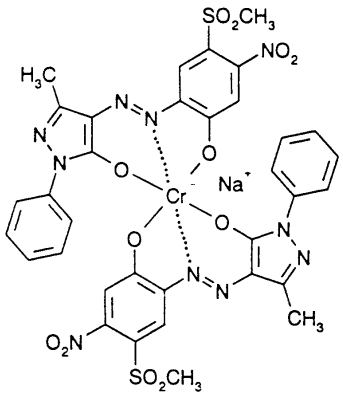
[화학식 AZ-3]



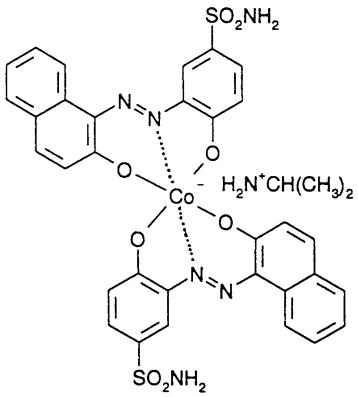
[화학식 AZ-4]



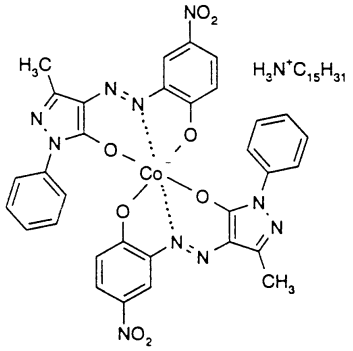
[화학식 AZ-5]



[화학식 AZ-6]



[화학식 AZ-7]



실시예 A55 내지 A64

실시예 A1 내지 A24의 일반적인 과정을 반복하지만, 각각의 경우에 2개의 상이한 아조 금속 착물의 혼합물을 사용한다:

[표 3]

실시예	시아닌	양 [g]	아조 착물	양 [g]	수율 [g]	λ_{max}(에탄올) [nm]	ε(에탄올) [l·mol^{-1}·cm^{-1}]
A55	CY-4	0.50	AZ-5 AZ-6	0.39 0.35	1.17	563	141'440
A56	CY-4	0.50	AZ-6 AZ-1	0.35 0.34	1.08	564	156'190
A57	CY-4	0.50	AZ-2 AZ-5	0.43 0.39	1.20	564	151'860
A58	CY-4	0.50	AZ-1 AZ-3	0.34 0.47	1.10	564	138'450
A59	CY-4	0.50	AZ-6 AZ-3	0.35 0.47	1.12	564	129'990
A60	CY-4	0.50	AZ-3 AZ-2	0.47 0.43	1.18	564	127'530
A61	CY-4	0.50	AZ-4 AZ-3	0.40 0.47	1.10	564	122'630
A62	CY-4	0.50	AZ-1 AZ-2	0.34 0.43	1.20	565	150'530
A63	CY-1	0.20	AZ-5 AZ-6	0.16 0.14	0.48	679	208'840
A64	CY-1	0.30	AZ-1 AZ-2	0.20 0.25	0.65	679	195'760

실시예 A65

화학식 CY-11의 시아닌 2g 및 화학식 AZ-1의 아조 착물 2.28g을 메틸이소부틸 케톤 60ml에 용해시키고 물 3x60ml로 세척한다. 이어서, 유기상을 물 500ml로 채우고 용매를 증기 증류에 의해 증류한다. 암녹색 고체를 여과에 의해 수거하고, 물 3x50ml로 세척하여 60°C/160mbar에서 밤새 건조시킨다. 염소 0.34%를 함유하는(나트륨 양은 10nm의 검출한계 이하이다) 청록색 분말 3.30g(이론값의 84.4%)을 수득한다.

UV/VIS(에탄올): λ_{max} = 684nm, ε = 202'270l · mol^{-1} · cm^{-1}.

실시예 A66

화학식 CY-5의 시아닌 2.0g 및 화학식 AZ-1의 아조 착물 3.01g을 환류하에 n-프로판올 75ml에 용해시킨다. 교반하면서 물 600ml를 적가한다. 생성된 현탁액을 실온으로 냉각시키고 여과하고, 잔사를 50°C/160mbar에서 밤새 건조시켜 나트륨 286ppm과 브롬 0.69%를 함유하는 적갈색 분말 4.58g(이론값의 99.5%)을 수득한다.

UV/VIS(N-메틸피롤리돈): λ_{max} = 579nm, ε = 135'180l · mol^{-1} · cm^{-1}.

실시예 A67

화학식 CY-5의 시아닌 2.0g 및 화학식 AZ-1의 아조 착물 3.01g을 80°C에서 N-메틸피롤리돈 40ml에 용해시킨다. 교반하면서 물 150ml를 적가한다. 생성된 현탁액을 실온으로 냉각시키고 여과하고, 잔사를 물 3x100ml로 세척하여 50°C/160mbar에서 밤새 건조시켜 나트륨 31ppm을 함유(브롬 양은 0.3%의 검출한계 이하이다)하는 적갈색 분말 3.97g(이론값의 86.2%)을 수득한다.

UV/VIS(N-메틸피롤리돈): λ_{max} = 579nm, ε = 137'050l · mol^{-1} · cm^{-1}.

실시예 A68

화학식 CY-5의 시아닌 2.0g 및 화학식 AZ-1의 아조 착물 3.01g을 80°C에서 N,N-디메틸아세트아미드 40ml에 용해시킨다. 교반하면서 물 150ml를 적가한다. 생성된 현탁액을 실온으로 냉각시키고 여과하고, 잔사를 물 3x100ml로 세척하여 50°C/160mbar에서 밤새 건조시켜 나트륨 19ppm을 함유(브롬 양은 0.3%의 검출한계 이하이다)하는 적갈색 분말 3.77g(이론값의 81.9%)을 수득한다.

UV/VIS(N-메틸피롤리돈): λ_{max} = 579nm, ε = 136'960l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$.

실시예 A69

화학식 CY-5의 시아닌 2.0g, 화학식 AZ-1의 아조 착물 3.01g, 1-펜탄올 130ml 및 물 100ml를 용기에 넣고 혼합물을 교반하면서 80℃로 가열한다. 상을 분리한 후, 유기상을 또 다른 물 2x100ml로 채우고, 교반하면서 혼합한 다음 상을 재분리시킨다. 이어서 물 200ml를 유기상에 가하고 용매를 정상압하에 공비적으로 증류한다. 생성된 현탁액을 실온으로 냉각시키고 여과하고, 잔사를 물 3x100ml로 세척하여 50℃/160mbar에서 밤새 건조시켜 검출가능한 양의 나트륨 또는 브롬을 함유하지 않는 적갈색 분말 1.81g(이론값의 39.3%)을 수득한다.

UV/VIS(N-메틸피롤리돈): λ_{max} = 579nm, ε = 134'900l · mol $^{-1}$ · cm $^{-1}$.

실시예 A70

실시예 A5의 화합물은 TGA로 분석한다(가열 속도 10℃/min., 35 내지 400℃). 250℃에서 분해되기 시작한다.

실시예 A71

실시예 A5의 화합물 0.25g 및 벤조일페로센 0.05g을 메틸렌 클로라이드 25ml에 용해시킨다. 이 용액을 회전 증발기로 완전히 증발 농축시키고, 혼합물을 TGA로 분석한다(가열 속도 10℃/min., 35 내지 400℃). 190℃에서 분해되기 시작한다.

실시예 A72

실시예 A5의 화합물 0.25g 및 철(III)아세틸아세토네이트 0.05g을 메틸렌 클로라이드 25ml에 용해시킨다. 이 용액을 회전 증발기로 완전히 증발 농축시키고, 혼합물을 TGA로 분석한다(가열 속도 10℃/min., 35 내지 400℃). 180℃에서 분해되기 시작한다.

실시예 B1

실시예 A5의 생성물 2.0중량%를 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올에 용해시킨다. 이 용액을 기공 폭이 0.2㎛인 테프론 여과기를 통해 여과한 다음, 직경이 120mm인 1.2mm 두께의 홈이 패인 폴리카보네이트 디스크(홈 깊이: 180 nm, 홈 폭: 0.45㎛)의 표면에 200rpm으로 스핀 피복시키고, 과량의 용액은 회전 제거한다. 용매를 증발 제거한 후, 염료는 597nm의 최대 흡수에서 광학 밀도가 1.3인 균일한 무정형 고체층으로서 잔류한다. 진공 피복 장치에서, 80nm 두께의 알루미늄 층을 기록층에 도포시킨다. 이 층에, UV 경화성 광중합체(SD-17, 제조원: Dainippon Ink)로 이루어진 13㎛ 두께의 보호층을 스핀 피복시킴으로써 도포한다. 기록 기판의 기본 반사율은 650nm에서 60%이다. 4mW의 전력 및 0.5m/s의 속도에서 활성층은 파장이 633nm인 HeNe 레이저를 사용하여 기록한다. 기록된 영역에서, 이 과정으로 인해 60 내지 10%의 반사율 변화가 생성된다.

실시예 B2

실시예 A4에 따르는 생성물의 고체층을 유리 기판에 도포하고, 작동 시스템(os)을 스펙트럼편광분석법으로 측정한다(Sopra Instrument). 635nm의 기록 파장에서, 굴절율 n=2.3과 흡광 계수 k=0.03이 측정된다.

실시예 B3

디스크 시험기 ™ DDU-1000(제조원: Pulstec Industrial Co.)에서 상이한 펄스 길이의 피트를 실시예 B1에 따라 제조된 기록 기판에 전력 9mW 및 선속도 3.84m/s하에 635nm의 적색 레이저 다이오드를 사용하여 기록한다. 이는 가장 짧은 피트(l3/l14)에 대하여 0.17 및 가장 긴 피트(l11/l14H)에 대하여 0.78의 변조 비 율을 나타낸다. 지터값은 DVD-R 칼러 북스(Color Books) 1.0의 명세(9% 미만)를 만족시키고, 기록 물질의 신호/잡음 비율(CNR)은 66dB이다.

실시예 B4

실시예 A6의 생성물 1.5중량%를 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올에 용해시킨다. 용액을 실시예 B1에 따라 여과하고, 0.6mm 두께의 홈이 패인 폴리카보네이트 디스크(직경: 120mm, 홈 간격: 0.8㎛, 홈 깊이: 110nm, 홈 폭: 0.4㎛)에 도포하고, 과량의 용액은 800rpm에서 스핀 피복법에 의해 회전 제거한다. 스퍼터 장치(™ Twister, Balzers AG)에서 55nm 두께의 알루미늄 층을 3kW(3.0 · 10 $^{-3}$ mbar 아르곤)의 전력하에 도포한다. 후속적으로 5㎛ 두께의 UV 경화성 보호 니스층(SD-220, 제조원: Dainippon Ink)을 도포한다. 디스크 시험기 DDU-1000에서 상이한 피트를 11mW(선속도 3.84m/sec)의 전력하에 기록한다. 변조 비율은 가장 짧은 피트(l3/l14)에 대하여 0.21 및 가장 긴 피트(l11/l14H)에 대하여 0.75이다. 지터값은 명세 내이고(9% 미만), 신호/잡음 비율(CNR)은 63dB이다.

실시예 B5

실시예 A1에 따르는 생성물 2.0중량%를 2,2,3,3-테트라플루오로-1-프로판올에 용해시키고 여과한다(테프론 여과기, 기공 폭 0.45㎛). 이 용액을 1.2mm 두께의 홈이 패인(홈 깊이: 220nm, 홈 폭: 0.6㎛, 홈 간격: 1.6㎛) 폴리카보네이트 디 스크(직경: 120mm)의 표면에 200rpm으로 스핀 피복시킨다. 이어서, 고체층을 70℃에서 20분 동안 피복하고, 60nm 두께의 금층을 스퍼터링함으로써 도포한다. 디스크를 실시예 1에 따라 니스처리한다. CD-R 버너(™ HP 6020, 제조원: Surestore)를 사용하여 19.4MB의 비디오 씨퀀스를 2.4m/s의 속도로 기록 기판에 기록한다. 정보는 시판 CD-ROM 드라이브에서 판독할 수 있다.

발명의 효과

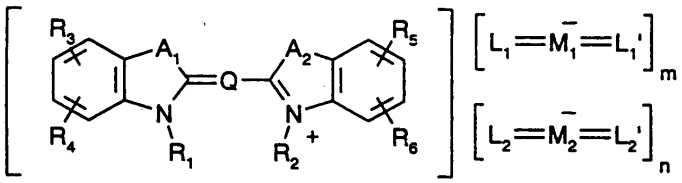
화학식 1의 염료를 사용함으로써 유리하게 균질한 무정형의 저 산란 기록층을 수득할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1의 염료.

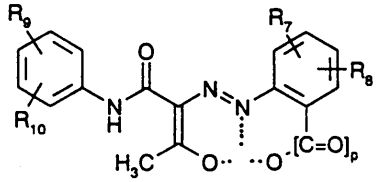
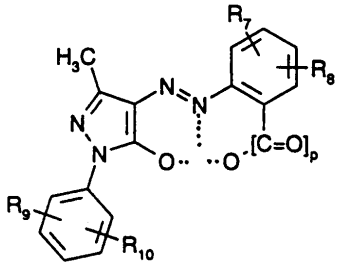
화학식 1



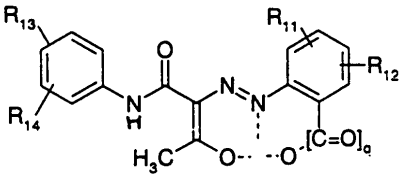
위의 화학식 1에서,

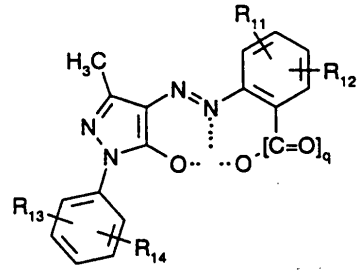
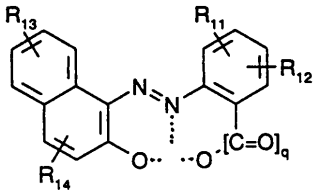
A_1과 A_2는 서로 각각 독립적으로 $C(CH_3)_2$, O, S, Se, 또는 치환되지 않거나 C_1-C_5 알킬 또는 벤질로 치환된 CH=CH이고,

M_1과 M_2는 서로 각각 독립적으로 Cr^{3+} 또는 Co^{3+} 이고,

L_1과 L_1'은 서로 각각 독립적으로 화학식  2 또는 

3의 2가 음이온 리간드이고,

L_2와 L_2'는 서로 각각 독립적으로 및 L_1 및 L_1'와 독립적으로 화학식  4,

 5 또는  6의 2가 음이온 리간드이고,

m은 0.2 내지 1.0의 수이고,

n은, m에 의존적인 수로서, m과 n의 합이 1.0이 되게 하는 0.0 내지 0.8의 수이고,

p와 q는 서로 각각 독립적으로 0 또는 1이고,

Q는 CR_{15}, CR_{15}-CR_{16}=CR_{17} 또는 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17}-CR_{18}=CR_{19} 이고,

R_1과 R_2는 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시, C_1-C_{12} 알콕시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알케닐이거나, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{20} 또는 R_{20} 과 R_{21}로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이고,

R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14}는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, $SO_2NR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, $NHCOOR_{25}$, $NR_{24}COOR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 C_1-C_{12} 알콕시이거나,

R_3과 R_4 및/또는 R_5와 R_6은 함께 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26}과 R_{27}로 치환된 1,4-부타-1,3-디에닐렌이어서 나프틸이 공유 페닐과 함께 형성되고,

R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18} 및 R_{19}는 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{12} 알콕시, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬 또는 $NR_{22}R_{23}$ 이거나,

R_{15}와 R_{17}, R_{16}과 R_{18}, 또는 R_{17}과 R_{19}는 함께 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26}과 R_{27}로 치환된 에틸렌, 에틸리덴, 프로필렌, 프로필리덴, o-페닐렌, α,2-벤질리 덴 또는 1,8-나프틸리덴이고,

R_{20}과 R_{21}은 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, $SO_2NR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, $NHCOOR_{25}$, $NR_{24}COOR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_1-C_{12} 알킬티오 또는 C_1-C_{12} 알콕시

이고,
R_{22} 와 R_{23} 은 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐, 또는 각각치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이거나,
R_{22} 와 R_{23} 은 결합하는 질소원자와 함께, 각각 치환되지 않거나 1 내지 4개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 카바졸, 페녹사진 또는 페노티아진이고,
R_{24} 와 R_{25} 는 서로 각각 독립적으로 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐, 또는 각각 치환되지 않거나 R_{26} 또는 R_{26} 과 R_{27} 로 치환된 C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이고,
R_{26} 과 R_{27} 은 서로 각각 독립적으로 할로겐, 니트로, 시아노, 하이드록시, $NR_{28}R_{29}$, $CONH_2$, $CONHR_{28}$, $CONR_{28}R_{29}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, $SO_2NR_{28}R_{29}$, COOH, $COOR_{30}$, $NHCOR_{31}$, $NHCOOR_{31}$, $NR_{30}COR_{31}$, $NR_{30}COOR_{31}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이고,
R_{28} 과 R_{29} 는 서로 각각 독립적으로 수소, C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐이거나,
R_{28} 과 R_{29} 는 결합하는 질소원자와 함께, 각각 치환되지 않거나 1 내지 4개의 C_1-C_4 알킬로 치환된 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린, 또는 카바졸, 페녹사진 또는 페노티아진이고,
R_{30} 과 R_{31} 은 서로 각각 독립적으로 C_6-C_{12} 아릴, C_7-C_{12} 아르알킬, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_2-C_{12} 알케닐이다.

청구항 2.
제1항에 있어서, L_2 또는 L_2'가 화학식 4 또는 화학식 5의 리간드인 염료.

청구항 3.
제1항에 있어서, M_1 및 M_2 가 Co인 염료.

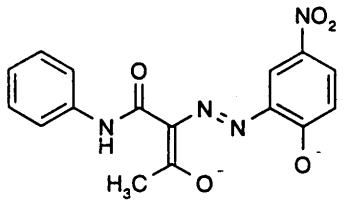
청구항 4.
제1항에 있어서, p 및 q가 0인 염료.

청구항 5.
제1항에 있어서, Q가 CR_{15}-CR_{16}=CR_{17} 인 염료.

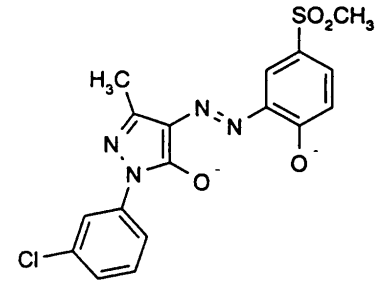
청구항 6.
제1항에 있어서,
R_1 과 R_2 가 서로 각각 독립적으로 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 C_1-C_{12} 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, 또는 치환되지 않거나 R_{20} 또는 R_{20} 과 R_{21} 로 치환된 C_7-C_{12} 아르알킬이고,
R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18} 및 R_{19} 가 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_4 알킬 또는 페닐이고,
R_3, R_4, R_5 및 R_6 이 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐, 하이드록시 또는 시아노로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이거나,
R_3 과 R_4 및/또는 R_5 와 R_6 이 함께 1,4-부타-1,3-디에닐렌이어서 나프틸이 공유 페닐과 함께 형성되는 염료.

청구항 7.
제1항에 있어서,
R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13} 및 R_{14} 가 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $CONH_2$, $CONHR_{22}$, $CONR_{22}R_{23}$, SO_2C_1-C_{12} 알킬, SO_2NH_2, SO_2NHR_{22}, COOH, $COOR_{24}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, 또는 각각 치환되지 않거나 할로겐으로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이고,
R_{20} 과 R_{21} 이 서로 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로, 시아노, 아미노, NHR_{22}, $NR_{22}R_{23}$, $NHCOR_{25}$, $NR_{24}COR_{25}$, C_1-C_{12} 알킬 또는 C_1-C_{12} 알콕시이고,
R_{24} 와 R_{25} 가 서로 각각 독립적으로 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이고,
R_{22} 와 R_{23} 이 서로 각각 독립적으로 치환되지 않거나 C_1-C_8 알콕시로 일치환 또는 다치환된 C_1-C_{12} 알킬, C_2-C_{12} 알케닐, C_6-C_{12} 아릴 또는 C_7-C_{12} 아르알킬이거나,
R_{22} 와 R_{23} 이 결합하는 질소원자와 함께 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진 또는 모르폴린인 염료.

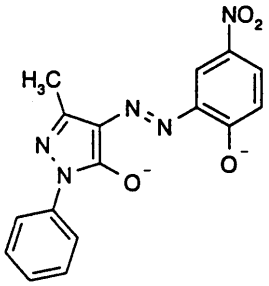
청구항 8.



제1항에 있어서, 하나 이상의 2가 음이온 리간드 L_1, L_1', L_2 또는 L_2'가 화 학식

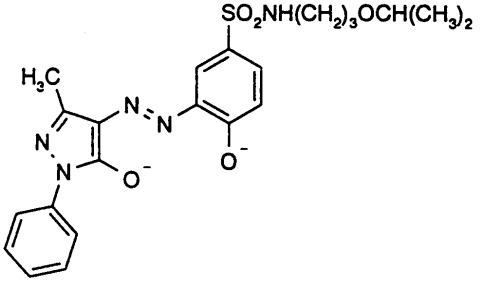


,



,

또는



의 리간드인 염료.

청구항 9.

제1항에 있어서, $[L_1=M_1=L_1']^-$ 및 $[L_2=M_2=L_2']^-$가 구조적으로 상이하고, n이 0.2 내지 0.5인 염료.