



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03822531.X

[43] 公开日 2005 年 10 月 19 日

[11] 公开号 CN 1685014A

[22] 申请日 2003.7.15 [21] 申请号 03822531.X  
 [30] 优先权  
 [32] 2002.7.26 [33] DE [31] 10234288.1  
 [86] 国际申请 PCT/EP2003/007641 2003.7.15  
 [87] 国际公布 WO2004/013234 德 2004.2.12  
 [85] 进入国家阶段日期 2005.3.21  
 [71] 申请人 拜尔化学公司  
 地址 德国莱沃库森  
 [72] 发明人 H·伯尼斯 F·-K·布鲁德  
 R·哈根 K·哈森鲁克  
 S·科斯特罗米尼 C·M·克鲁格  
 T·梅耶-弗里德里奇森  
 J·-W·斯塔维茨  
 J·W·斯塔维茨

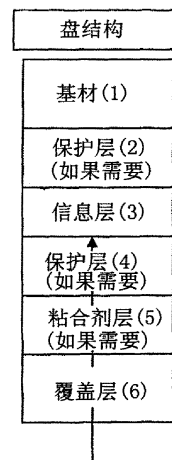
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司  
 代理人 朱黎明

权利要求书 19 页 说明书 44 页 附图 2 页

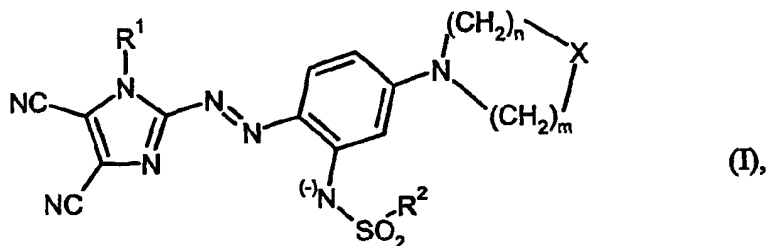
[54] 发明名称 在光学数据载体的信息层中作为光吸收剂化合物的金属配合物

### [57] 摘要

发现了用于光学数据载体的新颖的金属配合物，所述光学数据载体包括透明基材，如果需要该基材已预先涂布一层或多层反射层，在透明基材表面上，光-可书写信息层，如果需要的一层或多层反射层以及如果需要的保护层，或又一基材或覆盖层已经施加，所述光学数据载体通过蓝光或红光，较好是激光进行写读，其中，信息层含有光吸收剂化合物，如果需要的粘合剂，其特征在于，使用至少一种这样的金属配合物作为光吸收剂化合物。



1. 具有至少一个式 I 配体的金属配合物，



5 其中，

$R^1$  是氢，取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基，

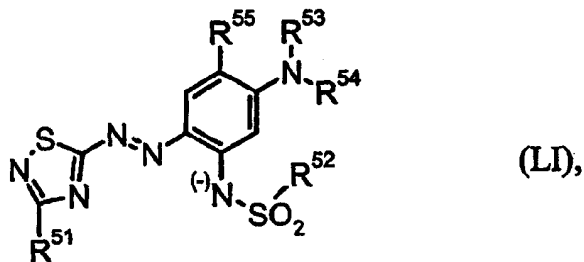
$R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，

X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键，

$R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，

10  $m$  和  $n$  各自独立地是 1, 2 或 3，

和具有至少一个式 (LI) 的配体的金属配合物，



其中，

15  $R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，特别是苯基；取代或未取代的 5-或 6-元杂环基，特别是吡啶基； $C_1-C_6$ -烷硫基； $C_7-C_{10}$ -芳烷硫基；取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳硫基，特别是苯硫基； $C_1-C_6$ -烷基-磺酰基， $C_7-C_{10}$ -芳烷基磺酰基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酰基，特别是苯磺酰基，

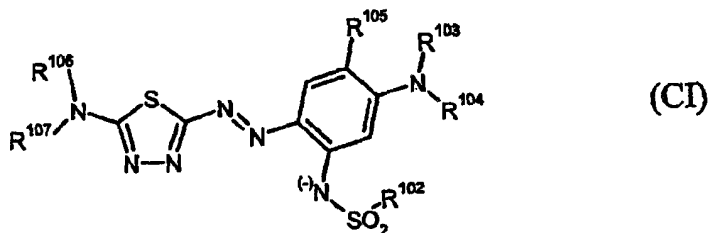
$R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，

20  $R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基，

$R^{55}$  是氢，甲基或甲氧基，或者

$R^{53}$ ,  $R^{55}$  一起形成  $-(CR_2)_2-$ ,  $-(CR_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基,  
和具有至少一个式 (CI) 的配体的金属配合物,



其中,

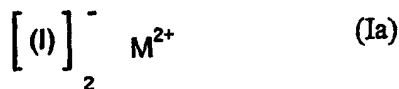
- 5  $R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 特别是  $C_1-C_6$ -烷基; 或全氟- $C_1-C_6$ -烷基,  
 $R^{103}$ ,  $R^{104}$ ,  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未  
取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或者  
 $NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  
 $N-C_1-C_6$ -烷基哌啶子基,

- 10  $R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成  $-(CR_2)_2-$ ,  $-(CR_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基。

2. 如权利要求 1 所述的金属配合物, 其特征在于, 所述金属配合物含有两个  
相同或不同的 (I), (LI) 或 (CI) 的配体。

3. 如权利要求 1 所述的金属配合物, 其特征在于, 它们具有下式 (Ia),



15

其中, 式 (I) 的两个配体各自独立地按照权利要求 1 所述,

M 是金属,

或者具有下式 (LIa)



- 20 其中, 两个配体各自独立地按照权利要求 1 所述,

M 是金属,

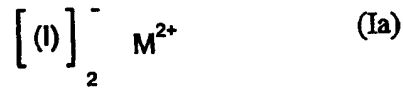
或者具有式 (CIa)



其中，式(LI)的两个配体各自独立地按照权利要求1所述，

M是金属。

4. 如权利要求1所述的金属配合物，其特征在于，它们具有(Ia)，



5 其中，式(I)的两个配体各自独立地按照权利要求1所述，和

M是金属。

5. 如权利要求1所述的金属配合物，其特征在于，所述金属是二价金属，过渡金属或稀土元素，特别是Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Sm。

10 6. 如权利要求1所述的金属配合物，其特征在于，所述金属是Pd, Fe, Zn, Cu, Ni或Co。

7. 如权利要求1-6中任一项所述的金属配合物，其特征在于，在式(I)中，R<sup>1</sup>是甲基，乙基，丙基，丁基，氰乙基，甲氧基乙基或苄基，

15 R<sup>2</sup>是甲基，乙基，丙基，丁基，二氟甲基，3,3-二氟乙基，3,3,3-三氟乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟-丙基或全氟丁基，

X是O, CH<sub>2</sub>或直接键，

m和n各自独立地是1或2，

M是Pd, Fe, Zn, Cu, Ni或Co，

或配合物，在其中在式(LI)中，

20 R<sup>51</sup>是苯基，吡啶基，甲硫基，乙硫基，丙硫基，苄硫基，甲基磺酰基，苄基磺酰基或苯基磺酰基，

R<sup>52</sup>是甲基，乙基，丙基，丁基，二氟甲基，3,3-二氟乙基，3,3,3-三氟乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟-丙基或全氟丁基，

25 R<sup>53</sup>和R<sup>54</sup>各自独立地是甲基，乙基，丙基，丁基，氰乙基，氯乙基，甲氧基乙基，苄基，苄乙基或苯基，或者

NR<sup>53</sup>R<sup>54</sup>是吡咯烷基，哌啶子基或吗啉基，

R<sup>55</sup>是氢，

M是Pd, Fe, Zn, Cu, Ni或Co，

其中，丙基或丁基还可以是支链的，

30 或配合物，在其中在(CI)中，

$R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{106}R^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

5  $R^{102}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3, 3-二氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$R^{105}$  是氢,

10 M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基可以是支链的。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述的金属配合物, 其特征在于,

$R^1$  是甲基或乙基, 特别是甲基,

$R^2$  是甲基或三氟甲基, 特别是三氟甲基,

15 X 是  $CH_2$  或直接键,

m 和 n 各自是 2,

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

或配合物, 在其中在 (LI) 中,

$R^{51}$  是苯基,

20  $R^{52}$  是甲基或三氟甲基, 较好是三氟甲基,

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{55}$  是氢,

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

25 其中, 丙基或丁基还可是支链的,

或配合物, 在其中式 (CI) 中,

$NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, N-氰乙基-N 甲基氨基, N-氰乙基-N-乙基氨基, N,N-二氰乙基氨基, 吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{102}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

30  $R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

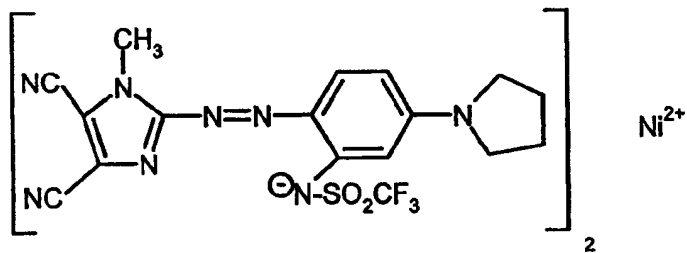
$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{105}$  是氢,

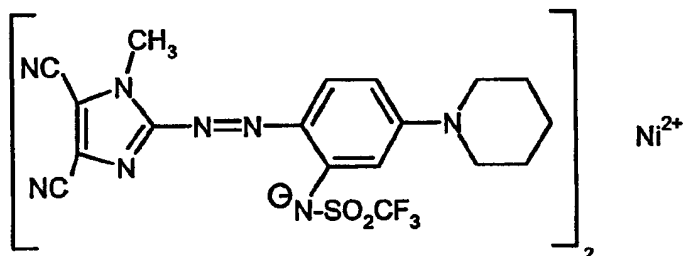
M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基可以是支链的。

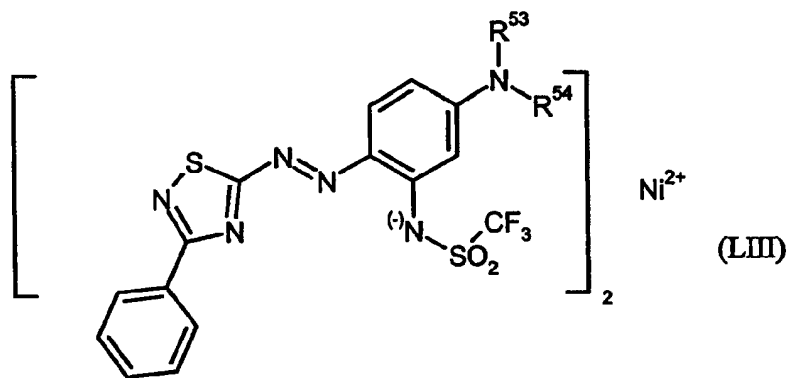
9. 如权利要求 1-8 中任一项所述的金属配合物, 其特征在于, 它们对应于式 III 或 IV, 或者式 (LIII) 或式 (CIII),



(III)



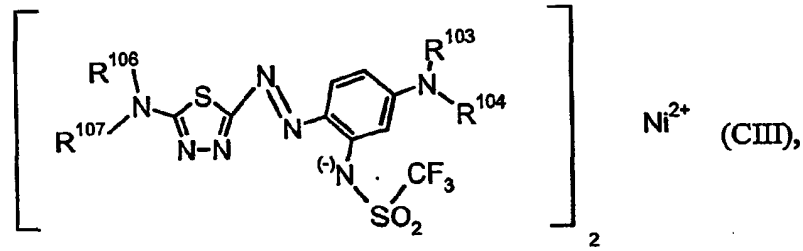
(IV)



(LIII)

其中,

- 10  $R^{53}$  是甲基或乙基,  
 $R^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者  
 $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,



其中,

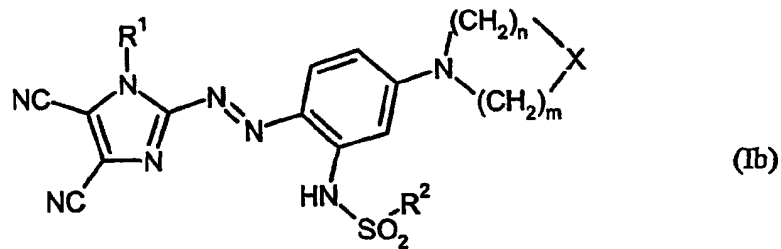
NR<sup>106</sup>R<sup>107</sup> 是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,

R<sup>103</sup> 是甲基或乙基,

5 R<sup>104</sup> 是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

NR<sup>103</sup>R<sup>104</sup> 是吡咯烷基或哌啶子基。

10. 制备权利要求 1 所述的金属配合物的方法, 其特征在于, 金属盐与式 (Ib) 的偶氮化合物反应,



10 其中,

R<sup>1</sup> 是 氢, 取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基, 或者取代或未取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基,

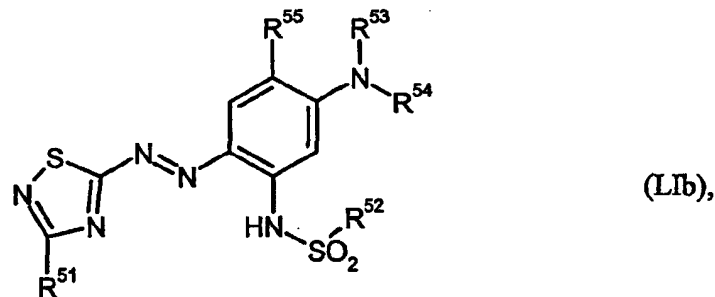
R<sup>2</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

X 是 O, NH, NR<sup>3</sup>, CH<sub>2</sub> 或直接键,

R<sup>3</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

15 m 和 n 各自独立地是 1, 2 或 3,

或与 (LIb) 的偶氮化合物反应,



其中,

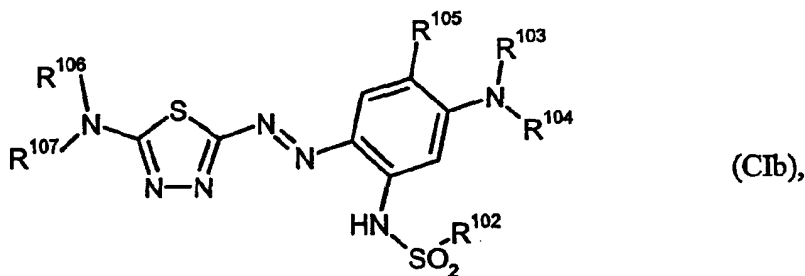
$R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，特别是苯基；取代或未取代的 5-或 6-元杂环，特别是吡啶基； $C_1-C_6$ -烷硫基； $C_7-C_{10}$ -芳烷硫基；取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳硫基，特别苯硫基； $C_1-C_6$ -烷基-磺酰基； $C_7-C_{10}$ -芳烷基磺酰基；或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酰基，特别是苯基磺酰基，

5  $R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -分烷基，或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，或

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基， $R^{55}$  是氢，甲基或甲氧基，或者

10  $R^{53}$ ， $R^{55}$  一起形成  $-(CR_2)_2-$ ， $-(CR_2)_3-$  或  $-(CR_2)_2-O-$  桥基，  
或与式 (C1b) 偶氮化合物反应，



其中，

$R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，特别是  $C_1-C_6$ -烷基或全氟- $C_1-C_6$ -烷基，

15  $R^{103}$ ， $R^{104}$ ， $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基，或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，或

$NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基哌啶子基，

$R^{105}$  是氢，甲基或甲氧基，或者

20  $R^{103}$ ， $R^{105}$  一起形成  $-(CR_2)_2-$ ， $-(CR_2)_3-$  或  $-(CR_2)_2-O-$  桥基。

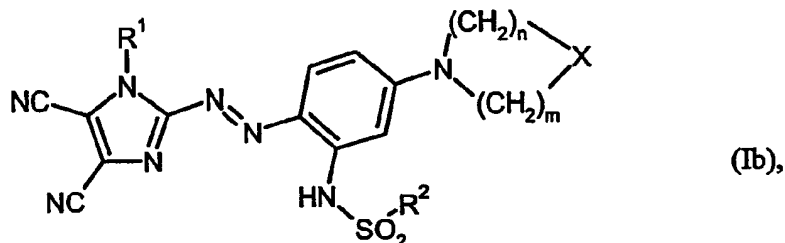
11. 权利要求 1 所述的金属配合物的用途，用作一次书写光学数据载体信息层中的光吸收剂化合物。

12. 如权利要求 11 所述的用途，其特征在于，光学数据载体通过蓝激光，特别是波长在 360-460nm 范围的激光进行写读。

25 13. 如权利要求 11 所述的用途，其特征在于，光学数据载体通过红激光，特别是波长在 600-700nm 范围的激光进行写读。

14. 具有偶氮配体的金属配合物的用途，用作一次书写光学数据载体信息层中的光吸收剂化合物，所述光学数据载体通过波长在 360-460nm 范围的激光进行写读。

15. 式 (Ib) 的偶氮化合物，



5

其中，

R<sup>1</sup> 是氢，取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基或者取代或未取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基，

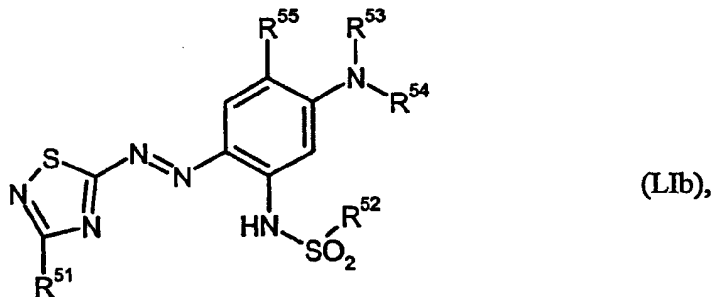
R<sup>2</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

X 是 O, NH, NR<sup>3</sup>, CH<sub>2</sub> 或直接键，

10 R<sup>3</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

m 和 n 各自独立地是 1, 2 或 3，

或式 (LIb) 的偶氮化合物，



其中，

15 R<sup>51</sup> 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基，特别是苯基；取代或未取代的 5-或 6-元杂环，特别是吡啶基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷硫基，C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-芳烷硫基，取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳硫基，特别是苯硫基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-磺酰基；C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-芳烷基磺酰基；或者取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基磺酰基，特别是苯基磺酰基，

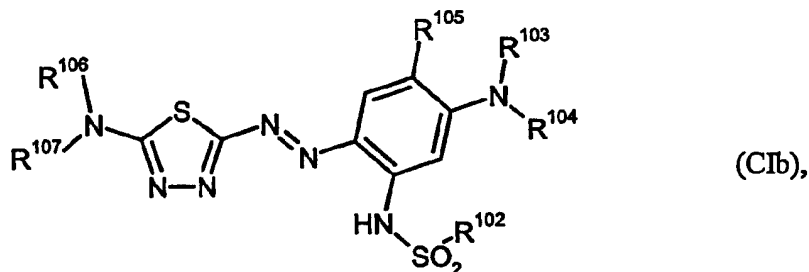
R<sup>52</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，特别是 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基或全氟-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，

20 R<sup>53</sup> 和 R<sup>54</sup> 各自独立地是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基，取代或未取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-芳烷基，或者取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-芳基，或者

NR<sup>53</sup>R<sup>54</sup> 是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或 N-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-哌啶子基，

$R^{55}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{53}$ ,  $R^{55}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CR_2)_3-$  或  $-(CR_2)_2-O-$  桥基,  
或式 (CIb) 的偶氮化合物,



5 其中,

$R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 特别是  $C_1-C_6$ -烷基, 或全氟- $C_1-C_6$ -烷基,

$R^{103}$ ,  $R^{104}$ ,  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或

10  $NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基哌啶子基,

$R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成  $-(CR_2)_2-$ ,  $-(CR_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基。

16. 如权利要求 15 所述的偶氮化合物, 其特征在于, 在式 (Ib) 中,

15  $R^1$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 甲氧基乙基或苄基,

$R^2$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3,3-二氟乙基, 3,3,3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟-丙基或全氟丁基,

$X$  是  $O$ ,  $CH_2$  或直接键,

$m$  和  $n$  各自独立地是 1 或 2,

20 或在式 (LIb) 中

$R^{51}$  是苯基, 吡啶基, 甲硫基, 乙硫基, 丙硫基, 苄硫基, 甲基磺酰基, 苄基磺酰基或苯基磺酰基,

$R^{52}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3,3-二氟乙基, 3,3,3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟-丙基或全氟丁基, 较好二氟甲基, 3,3-二氟乙基, 3,3,3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟-丙基或全氟丁基,

25  $R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙

基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$\text{R}^{55}$  是氢,

其中, 丙基或丁基还可是支链的,

5 或在式(CIb)中,

$\text{R}^{102}$  是全氟- $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基,

$\text{R}^{103}$ ,  $\text{R}^{104}$ ,  $\text{R}^{106}$  和  $\text{R}^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基, 取代或未取代的  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -芳基, 或

$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$  和  $\text{N1R}^{106}\text{R}^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基

10 或  $\text{N-C}_1$ - $\text{C}_6$ -烷基哌啶子基,

$\text{R}^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$\text{R}^{103}$ ,  $\text{R}^{105}$  一起形成  $-(\text{CR}_2)_2-$ ,  $-(\text{CR}_2)_3-$  或  $-(\text{CH}_2)_2-0-$  桥基。

17. 如权利要求 15 或 16 所述的偶氮化合物, 其特征在于, 在式(Ib)中,

$\text{R}^1$  是甲基或乙基, 特别是甲基,

15  $\text{R}^2$  是甲基或三氟甲基, 特别是三氟甲基,

X 是  $\text{CH}_2$  或直接键,

m 和 n 各自是 2,

或在式(LIb)中

$\text{R}^{51}$  是苯基,

20  $\text{R}^{52}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

$\text{R}^{53}$  和  $\text{R}^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

$\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$\text{R}^{55}$  是氢,

或在式(CIb)中,

25  $\text{R}^{102}$  是二氟甲基, 3, 3-二氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 三氟-甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

$\text{R}^{106}$  和  $\text{R}^{107}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

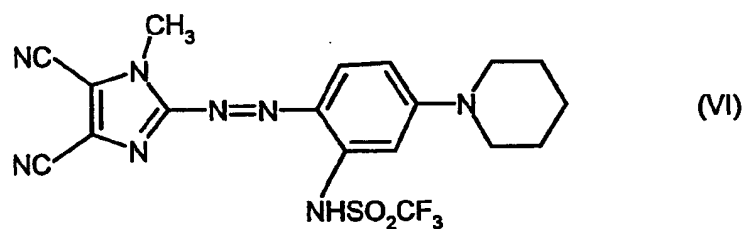
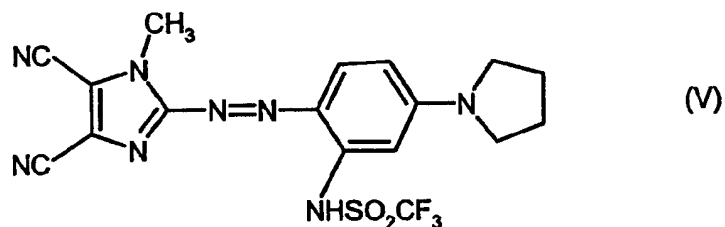
$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

30  $\text{R}^{103}$  和  $\text{R}^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

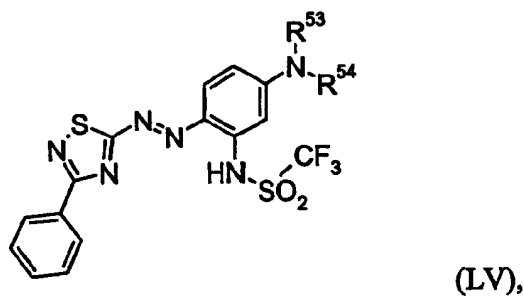
$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$\text{R}^{105}$  是氢。

18. 如权利要求 15 所述的偶氮化合物, 其特征在于, 它们对应于式 V, VI, LV 或 CV,



5

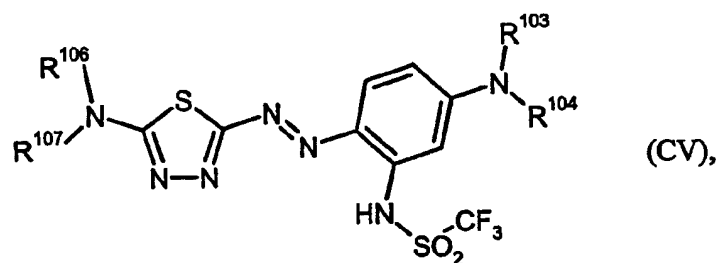


其中,

$\text{R}^{53}$  是甲基或乙基,

$\text{R}^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

10  $\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,



其中,

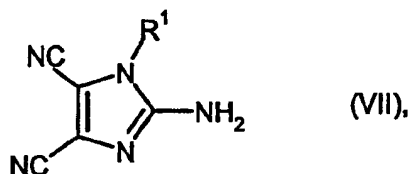
$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$  是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,

$R^{103}$  是甲基或乙基,

$R^{104}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

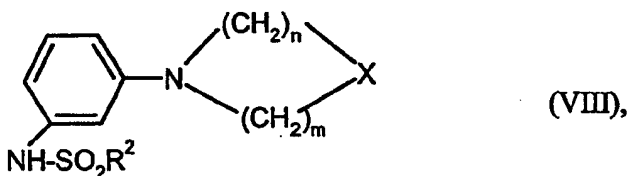
$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

19. 制备权利要求 15 所述的式 (Ib) 的偶氮化合物的方法, 其特征在于, 将式 (VII) 氨基咪唑进行重氮化, 并与式 VIII 的偶联剂组分进行偶联,



其中,

$R^1$  是氢, 取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基,



- 10 其中,

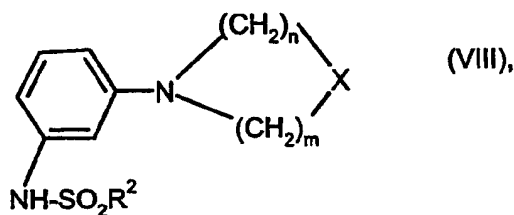
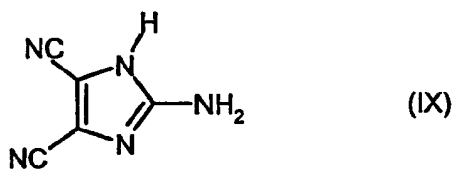
$R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,

$R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

m 和 n 各自独立地是 1, 2 或 3。

- 15 20. 制备权利要求 15 所述的式 (Ib) 的偶氮化合物的方法, 其特征在于, 将式 (IX) 氨基咪唑进行重氮化, 并与式 VIII 的偶联剂组分进行偶联,



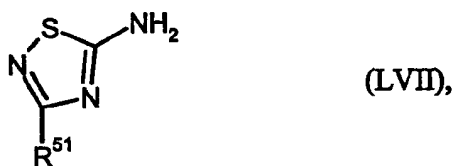
其中,

- 5  $R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，  
 $X$  是  $O$ ,  $NH$ ,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键，  
 $R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，  
 $m$  和  $n$  各自独立地是 1, 2 或 3，  
 随后与下式 (X) 的烷基化剂反应，



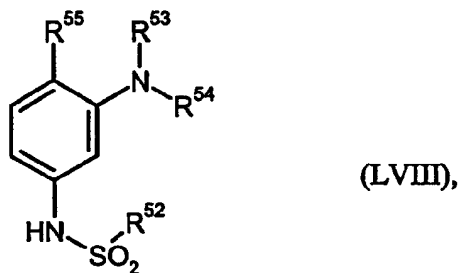
其中，

- $R^1$  是氢，取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基，  
 $Y$  是离去基团。
- 10 21. 制备权利要求 15 所述的式 (LIb) 的偶氮化合物的方法，其特征在于，  
 式 (LVII) 5-氨基-1,2,4-噻二唑进行重氮化或亚硝化，并与式 LVIII 的偶联剂  
 组分进行偶联，



其中，

- 15  $R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，特别是苯基；取代或未取代的 5-或 6-  
 元杂环，特别是吡啶基；取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷硫基；取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -  
 芳烷硫基或取代或者未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳硫基或苯硫基，



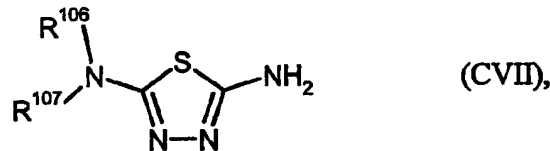
其中，

- 20  $R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，  
 $R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -  
 芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，或者  
 $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基，

$R^{55}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{53}$ ,  $R^{55}$  一起形成 $-(CR_2)_2-$ ,  $-(CR_2)_3-$ 或 $-(CH_2)_2-O-$ 桥基。

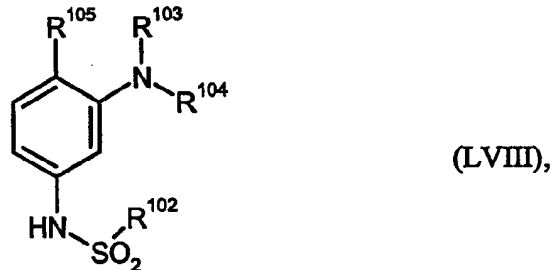
22. 制备权利要求 15 所述的式 (CIb) 的偶氮化合物的方法, 其特征在于, 将式 (CVII) 5-氨基-1, 3, 4-噻二唑进行重氮化, 并与式 LVIII 的偶联剂组分进行偶联,



5

$R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或

$NR^{106}R^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基,



10 其中,

$R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或

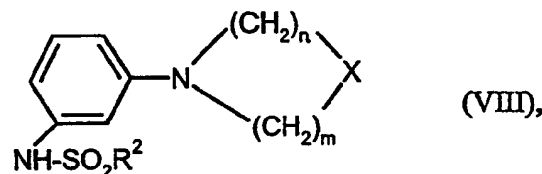
$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子

15 基,

$R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成 $-(CR_2)_2-$ ,  $-(C_{U2})_3-$ 或 $-(CH_2)_2-O-$ 桥基。

23. 式 VIII 的化合物,

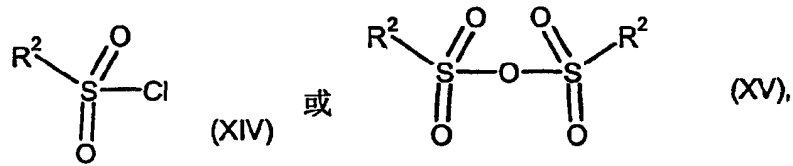


20 其中,

$R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,



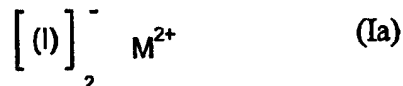


其中,

$\text{R}^2$  是取代或未取代的  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基。

25. 光学数据载体, 包括透明基材, 如果需要, 它已预先涂布一层或多层反射层, 在透明基材表面上的光-可书写信息层, 如果需要的一层或多层反射层, 和如果需要的保护层, 或已施用的又一基材或覆盖层, 所述光学数据载体通过蓝光或红光, 较好是激光进行写读, 其中, 信息层含有光吸收剂化合物, 如果需要的粘合剂, 其特征在于, 使用至少一种权利要求 1-9 中任一项所述的金属配合物作为光吸收剂化合物。

26. 如权利要求 25 所述的光学数据载体, 其特征在于, 光吸收剂化合物具有式 (Ia),



其中, 式 I 如权利要求 1 所述, M 是金属,

或具有式 (LIa)



其中, 式 (LIa) 的两个配体各自独立地按照权利要求 1 定义,

M 是金属,

或具有式 (CIa),



其中, 式 (CI) 的两个配体各自独立地按照权利要求 1 定义,

M 是金属。

27. 如权利要求 26 所述的光学数据载体, 其特征在于, 金属 M 是二价金属, 过渡金属或稀土元素, 特别是 Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Rh, Os 或 Sm。

28. 如权利要求 25-27 中任一项所述的光学数据载体, 其特征在于, 使用

金属配合物作为光吸收剂化合物,所述金属配合物具有式 I 的偶氮配体,其中,

R<sup>1</sup> 是甲基,乙基,丙基,丁基,氰乙基,甲氧基乙基或苄基,

R<sup>2</sup> 是甲基,乙基,丙基,丁基,二氟甲基,3,3-二氟乙基,3,3,3-三氟乙基 三氟甲基,五氟乙基,七氟丙基或全氟丁基,

5 X 是 O, CH<sub>2</sub> 或直接键,

m 和 n 各自独立地是 1 或 2,

M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

所述金属配合物或具有式 (LI) 的偶氮配体,其中,

10 R<sup>51</sup> 是苯基,吡啶基,甲硫基,乙硫基,丙硫基,苄硫基,甲基磺酰基,苄基磺酰基或苯磺酰基,

R<sup>52</sup> 是甲基,乙基,丙基,丁基,二氟甲基,3,3-二氟乙基,3,3,3-三氟乙基,三氟甲基,五氟乙基,七氟丙基或全氟丁基,

R<sup>53</sup> 和 R<sup>54</sup> 各自独立地是甲基,乙基,丙基,丁基,氰乙基,氯乙基,甲氧基乙基,苄基,苯乙基或苯基,或者

15 NR<sup>53</sup>R<sup>54</sup> 是吡咯烷基,哌啶子基或吗啉基,

R<sup>55</sup> 是氢,

M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中,丙基或丁基还可是支链的,

所述金属配合物或具有式 (CI) 的偶氮配体,其中,

20 R<sup>106</sup> 和 R<sup>107</sup> 各自独立地是甲基,乙基,丙基,丁基,氰乙基,氯乙基,甲氧基乙基 苄基,苯乙基或苯基,或者

NR<sup>106</sup>R<sup>107</sup> 是吡咯烷基,哌啶子基或吗啉基,

R<sup>102</sup> 是甲基,乙基,丙基,丁基,二氟甲基,3,3-二氟乙基,3,3,3-三氟乙基 三氟甲基,五氟乙基,七氟丙基或全氟丁基,

25 R<sup>103</sup> 和 R<sup>104</sup> 各自独立地是甲基,乙基,丙基,丁基,氰乙基,氯乙基,甲氧基乙基,苄基,苯乙基或苯基,或者

NR<sup>103</sup>R<sup>104</sup> 是吡咯烷基,哌啶子基或吗啉基,

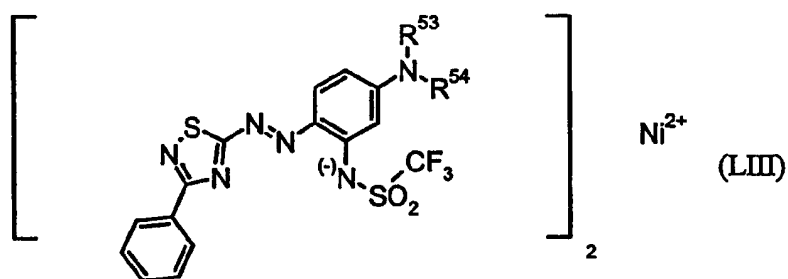
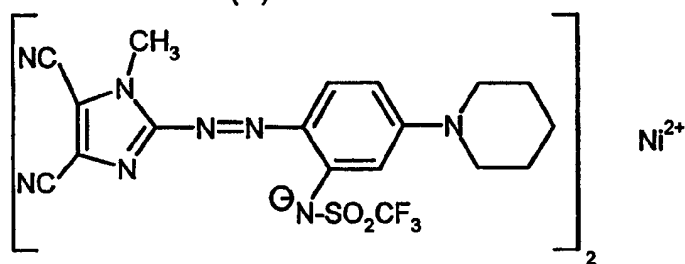
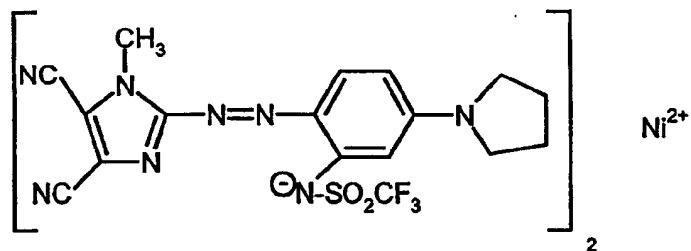
R<sup>105</sup> 是氢,

M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

30 其中,丙基或丁基还可是支链的,

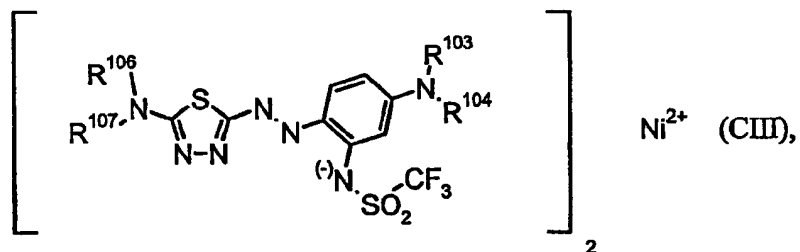
29. 如权利要求 25-28 中任一项所述的光学数据载体,其特征在于,金属

配合物具有式 III, IV, LIII 或 CIII,



其中,

- 5  $R^{53}$  是甲基或乙基,  
 $R^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者  
 $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,



其中,

- 10  $NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,  
 $R^{103}$  是甲基或乙基,

$R^{104}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

30. 制备如权利要求 25 所述的光学数据载体的方法, 其特征在于, 如果需要  
5 已预先涂布反射层的透明基材涂布以权利要求 1 所述的金属配合物, 如果需要的话, 与合适粘合剂和添加剂以及溶剂一起进行涂布, 如果需要的话, 提供以反射层, 另外的中间层, 保护层或者又一基材或覆盖层。

31. 如权利要求 25 所述的光学数据载体, 其特征在于通过蓝光或红光, 特别是红光, 尤其是红激光进行写读。

在光学数据载体的信息层中作为  
光吸收剂化合物的金属配合物

5

本发明涉及金属配合物及其制备方法，涉及功能为金属配合物中配体的偶氮化合物及其制备，偶氮化合物所基于的偶联剂组分及其制备，还涉及其信息层包含该金属配合物的光学数据存储器。

10 使用特定光吸收剂物质或其混合物的一次书写的光学数据载体特别适用于以蓝激光二极管，特别是 GaN 或 SHG 激光二极管 (360-460nm) 运行的可高密度书写的光学数据存储器和/或适用于以红激光二极管 (635-660nm) 或红外激光二极管 (780-830nm) 运行的 DVD-R 或 CD-R 盘。

一次书写压缩盘 (CD-R, 780nm) 近年经历了巨大产量增长，并代表技术涉及已成熟体系。

15 下一代的光学数据存储-DVD - 目前正进入市场。通过使用较短波长的激光辐射 (635-660nm) 和较高的数值孔径 NA，可增加存储密度。这种情况下的可书写形式是 DVD-R。

20 当今，正在研制以高激光功率使用蓝激光二极管的光学数据存储形式 (基于 GaN, JP 08191171 或 Second Harmonic Generation SHG JP 09050629) (360-460nm)。因此可书写的光学数据存储也将在这一代中使用。可达到的存储密度取决于激光点在信息板上的聚焦。激光点的尺寸与激光波长 $\lambda$ /NA 成比例。NA 是使用的物镜的数值孔径。为了能获得尽可能高的存储密度，目标是使用尽可能小的波长 $\lambda$ 。目前可能的 390 nm 是以半导体激光二极管为基础。

25 专利文献描述了基于染料的可书写光学数据存储，它同样适用于 CD-R 和 DVD-R 体系 (JP-A 11 043 481 和 JP-A10 181 206)。要达到高反射率和高读出信号调制高度，还要达到书写中充分的灵敏度，利用了如下事实：CD-R 的 780nm 的 IR 波长位于染料吸收峰长波长的侧部，和 DVD-R 的 635nm 或 650nm 红波长位于该染料吸收峰短波长的侧部。在 JP-A 02 557 335, JP-A 10 058 828, JP-A 06 336 086, JP-A 02 865 955, WO-A 09 917 284 和 US-A 5 266 699 中，这一概念引伸  
30 到在吸收峰短波长侧的 450nm 工作波长区和吸收峰长波长侧的红和 IR 区。

除上述光学性质外，包含光吸收剂有机物的可书写信息层必须具有基本上无

定形形态, 以保持其在写读时的噪音信号尽可能小。为此原因, 在通过旋转涂布溶液, 蒸气沉积和/或升华, 随后于减压下覆以金属或介电层来施涂一种物质时, 防止光吸收剂物质的结晶。

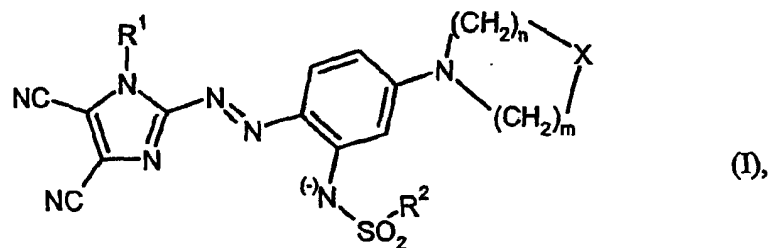
5 包含光吸收剂的无定形层较好具有高的抗热变形性, 因为如若不然的话, 通过溅射或蒸气沉积施用在光吸收剂信息层上的另一些有机或无机材料层会由于扩散而边界模糊, 对反射率产生不利影响。不具有充分抗热变形性的光吸收剂还会在聚合物载体的边界上扩散, 再次对反射率产生不利影响。

蒸气压过高的光吸收剂会在上述通过溅射或高真空下蒸气沉积另一些层的过程中发生升华, 因此, 这些层的厚度小于要求值。这又会对反射率产生不利影响。

10 因此, 本发明的目的是提供能满足这些要求(如光稳定性, 有利的信号/噪声比, 无损害地施用到基材上等)的合适化合物, 用于在一次书写光学数据载体中的信息层, 特别是用于在 340-680nm 激光波长范围的可书写光学数据存储形式。

令人惊奇地发现, 选自特定金属配合物的一些光吸收剂化合物能很好满足上述要求。

15 由此, 本发明提供具有至少一个下式的配体的金属配合物:



其中,

$R^1$  是氢, 取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基,

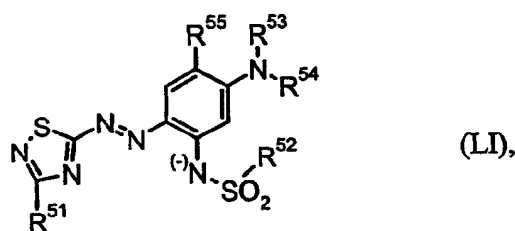
$R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

20  $X$  是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,

$R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基

$m$  和  $n$  各自独立地是 1, 2 或 3;

和具有至少一个下式 (LI) 配体的金属配合物:



其中,

$R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 特别是苯基; 取代或未取代的 5-或 6-元杂环基, 特别是吡啶基;  $C_1-C_6$ -烷基磺基;  $C_7-C_{10}$ -芳基烷基磺基; 取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳磺基, 特别是苯磺基;  $C_1-C_6$ -烷基磺酰基;  $C_7-C_{10}$ -芳烷基-磺酰基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酰基, 特别是苯磺酰基,

$R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 特别是  $C_1-C_6$ -烷基或全氟- $C_1-C_6$ -烷基,

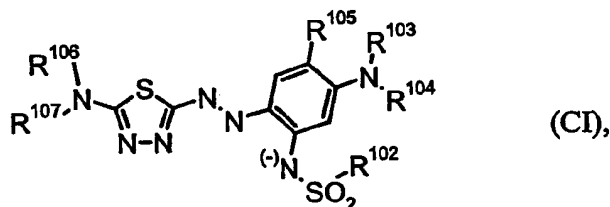
$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或者

10  $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基 (pyrrolidino), 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基 (piperazino) 或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基,

$R^{55}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{53}$ ,  $R^{55}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基;

和具有至少一个下式 (CI) 配体的金属配合物:



15

其中,

$R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 特别是  $C_1-C_6$ -烷基或全氟- $C_1-C_6$ -烷基,

$R^{103}$ ,  $R^{104}$ ,  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或者

20  $NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基哌啶子基,

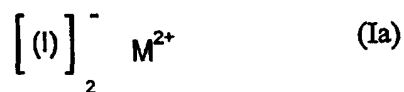
$R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基。

在一较好实施方式中, 金属配合物为 1:1 或 1:2 的金属: 偶氮配合物形式。

特别优选含有式 I, LI 和 CI 中的两个相同或不同配体的金属配合物。

较好的是, 金属配合物的特征是具有式 (Ia):



其中, 式 (I) 的两个配体各自独立地按照上面定义,

5 M 是金属。

同样较好的是, 金属配合物的特征是具有式 (LIa):



其中, 式 (LIa) 的两个配体各自独立地按照上面定义,

M 是金属。

10 同样较好的是, 金属配合物的特征是具有式 (CIa):



其中, 式 (CI) 的两个配体各自独立地按照上面定义,

M 是金属。

同样较好的是, 金属配合物无规混合物的特征是, 它们含有式 I, (LI) 和/或

15 (CI) 的两个不同配体。

优选的金属是二价金属, 过渡金属或稀土元素, 特别是 Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Co, Fe, Zn, Pd, Pt, Ru, Th, Os, Sm。优选金属 Pb, Fe, Zn, Cu, Ni 和 Co。特别优选 Ni 和 Zn。

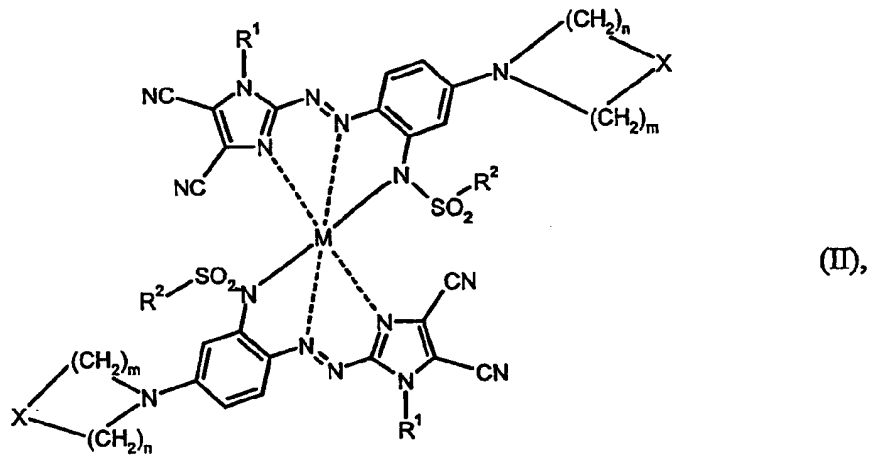
20 烷基或芳烷基上可能的取代基有卤素, 特别是 Cl 或 F; 硝基; 氰基; CO-NH<sub>2</sub>; 烷氧基; 三烷基甲硅烷基和三烷基甲硅烷氧基。烷基可以是直链或支链, 可以部分卤化或全卤化。

取代的烷基的例子有三氟甲基, 氯乙基, 氰乙基, 甲氧基乙基。支链烷基的例子有异丙基, 叔丁基, 2-丁基, 新戊基。

25 优选的取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基是甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 2-丁基, 异丁基, 叔丁基, 正戊基, 正己基, 全氟甲基, 全氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 全氟丁基, 氰乙基, 甲氧基乙基。

优选的芳烷基例子有苄基, 苯乙基和苯丙基。

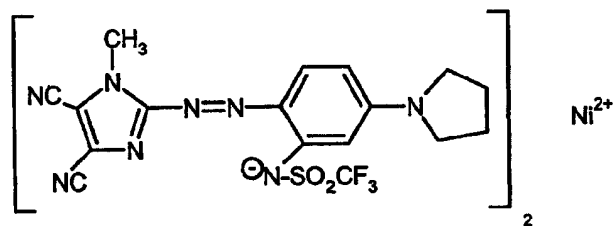
式 Ia 的金属配合物可设想具有式 II



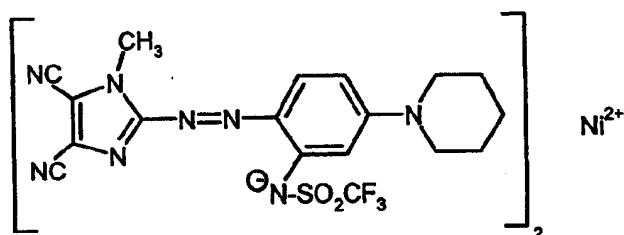
其中，M 和各偶氮配体的基团各自独立地按照上面定义。为本申请目的，假设式 II 和 Ia 表征的是相同化合物。

- 5 特别优选式 I，尤其是式 Ia 的金属配合物，其中，  
 $R^1$  是甲基，乙基，丙基，丁基，氰乙基，甲氧基乙基或苄基，  
 $R^2$  是甲基，乙基，丙基，丁基，二氟甲基，3,3-二氟乙基，3,3,3-三氟乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基或全氟丁基，  
 X 是 O， $CH_2$  或直接键，  
 10 m 和 n 各自独立地是 1 或 2，  
 M 是 Pd，Fe，Zn，Cu，Ni 或 Co。  
 更好优选式 I，特别是式 Ia 的金属配合物，其中，  
 $R^1$  是甲基或乙基，特别是甲基，  
 $R^2$  是甲基或三氟甲基，特别是三氟甲基，  
 15 X 是  $CH_2$  或直接键，  
 m 和 n 各自是 2，  
 M 是 Zn，Cu，Ni 或 Co。

对应于式 III 和 IV 的式 I，特别是式 Ia 的金属配合物被认为特别有用。

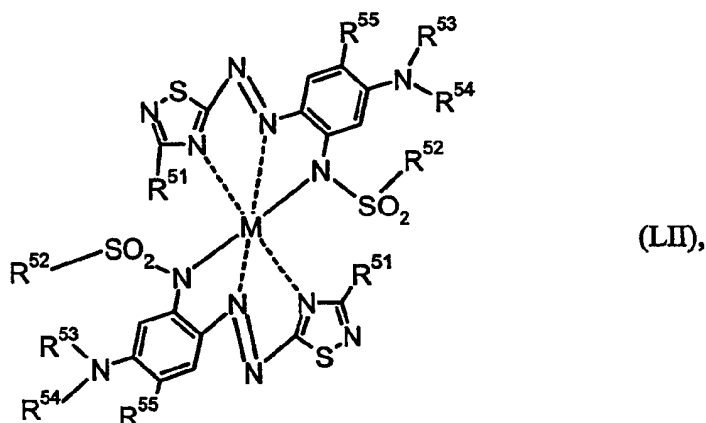


(III)



(IV)

式 LIa 的金属配合物可设想具有式 LII:



(LII),

其中, M 和各偶氮配体基团各自独立地按照上面定义。为本申请目的, 假设式 LII

5 和 LIa 表征的是相同化合物。

特别优选具有式 LI 的配体的金属配合物, 尤其是式 LIa 的金属配合物,

其中,

$R^{51}$  是苯基, 吡啶基, 甲硫基, 乙硫基, 丙硫基, 苄硫基, 甲基磺酰基, 苄基磺酰基或苯磺酰基,

10  $R^{52}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3,3-二氟乙基, 3,3,3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

15  $R^{55}$  是氢,

M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基还可以是支链的。

优选具有式 (LI) 的配体的金属配合物, 尤其是式 (LIa) 的金属配合物,

其中,

$R^{51}$  是苯基,

$R^{52}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或

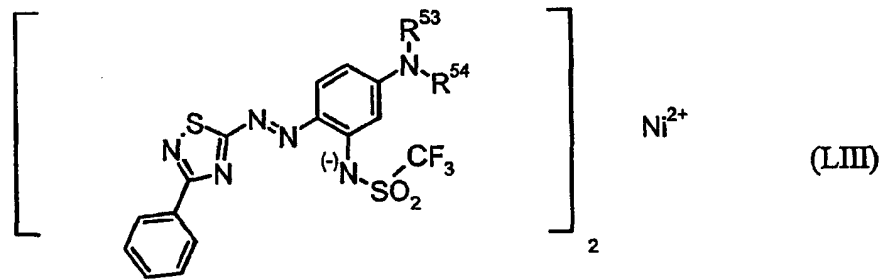
$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

5  $R^{55}$  是氢,

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基还可以是支链的。

对应于式 (LIII) 的式 (LIa) 的金属配合物被认为特别有用。



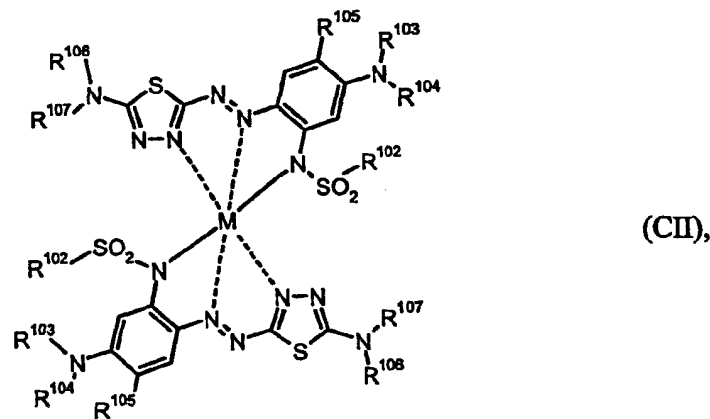
10 其中,

$R^{53}$  是甲基或乙基,

$R^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

式 CIa 的金属配合物可设想具有式 CII:



15

其中, M 和各偶氮配体的基团各自独立地按照上面定义。为本申请目的, 假设式 CII 和 CIa 表征的是相同化合物。

特别优选具有式 CI 的配体的金属配合物, 尤其是式 CIa 的金属配合物,

其中,

$R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{106}R^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

- 5  $R^{102}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3, 3-二氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$R^{105}$  是氢,

- 10 M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基还可以是支链的。

特别优选具有式 CI 的配体的金属配合物, 尤其是式 (CIa) 的金属配合物,

其中,

- 15  $NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, N-氰乙基-正甲基氨基, N-氰乙基-N-乙基氨基, N, N-二氰乙基氨基, 吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{102}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

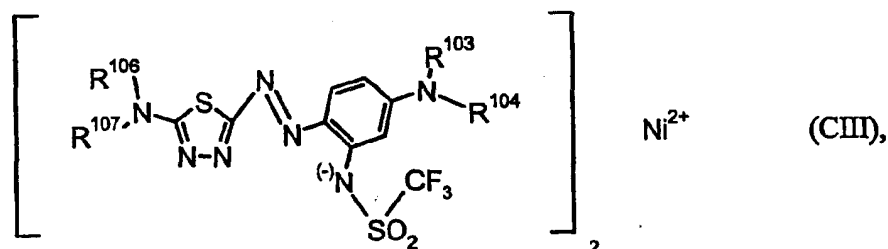
$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{105}$  是氢,

- 20 M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基可以是支链的。

对应于式 (CIII) 的式 (CIa) 的金属配合物被认为特别有用。



其中,

- 25  $NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,

$R^{103}$  是甲基或乙基,

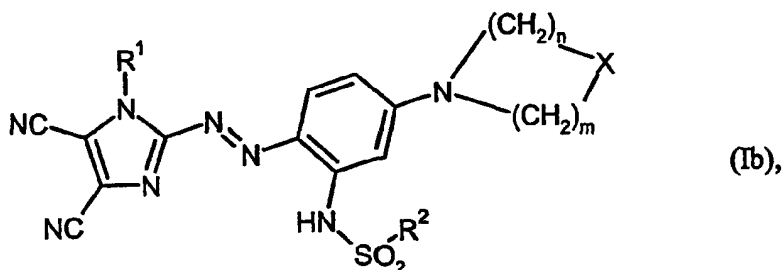
$R^{104}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

本发明的金属配合物在商业上具体是以粉末或颗粒形式，或以固含量至少为 2 重量%的溶液使用。优选颗粒形式，特别是平均粒度为  $50\mu\text{m}$  至  $10\text{mm}$ ，尤其  $100\text{--}800\mu\text{m}$  的粒料。这样的粒料可通过例如喷雾干燥来制备。粒料的粉尘量很低。

5 同样，优选浓溶液。这些溶液含有至少 2 重量%，较好至少 5 重量%的本发明金属配合物，尤其是式 Ia, III, IV(CIa), (LIa), LIII 和 CIII 的那些金属配合物。溶剂优选使用 2, 2, 3, 3-四氟丙醇，丙醇，丁醇，戊醇，双丙酮醇，二丁基醚，庚酮，或它们的混合物。特别优选 2, 2, 3, 3-四氟丙醇。

10 本发明还提供制备本发明金属配合物的方法，该方法的特点在于金属盐与式 (Ib) 的偶氮化合物反应，



其中，

$R^1$  是氢，取代或未取代的  $C_1\text{--}C_6$ -烷基，或者取代或未取代的  $C_7\text{--}C_{12}$ -芳烷基，

$R^2$  是取代或未取代的  $C_1\text{--}C_6$ -烷基，

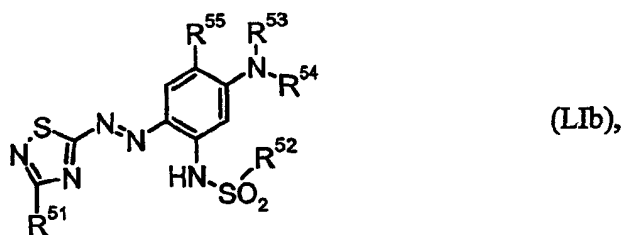
15  $X$  是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键，

$R^3$  是取代或未取代的  $C_1\text{--}C_6$ -烷基，

$m$  和  $n$  各自独立地是 1, 2 或 3。

20 本发明的方法中，还可以使用式 Ib 的两种或多种不同的偶氮化合物。这就得到由含式 I 的两个相同配体的配合物和含式 I 的两个不同配体的配合物构成的金属配合物的无规混合物。这些混合物同样是本发明的主题。

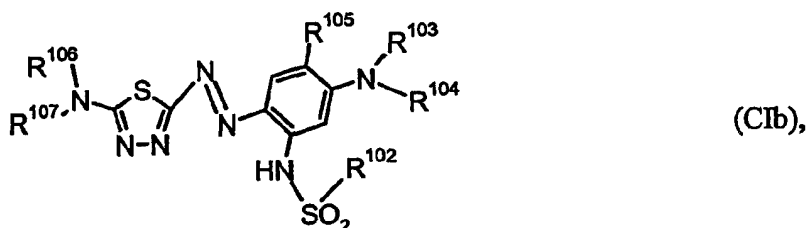
本发明还提供了制备本发明金属配合物的方法，所述方法的特征在于，金属盐与式 (LIb) 的偶氮化合物反应，



其中, 基团  $R^{51}$  至  $R^{55}$  按照上面定义。

在本发明方法中, 还可以使用式 (LIb) 的两种或多种不同的偶氮化合物。这就得到由含式 (LI) 的两个相同配体的配合物和含式 (LI) 的两个不同配体的配合物构成的金属配合物的无规混合物。这些混合物同样是本发明的主题。

- 5 本发明还提供了制备本发明金属配合物的方法, 所述方法的特征在于, 金属盐与式 (CIb) 的偶氮化合物反应,



其中, 基团  $R^{102}$  至  $R^{106}$  按照上面定义。

- 10 在本发明方法中, 还可以使用式 CIb 的两种或多种不同的偶氮化合物。这就得到由含式 CI 的两个相同配体的配合物和含式 CI 的两个不同配体的配合物构成的金属配合物的无规混合物。这些混合物同样是本发明的主题。

如果采用式 Ib, LIb 和/或 CIb 的偶氮化合物的混合物制备金属配合物, 金属配合物的制备以及金属配合物本身完全类似。

- 15 本发明反应一般在溶剂或溶剂混合物中, 在碱性物质存在或不存在下, 在室温至溶剂沸点, 例如 20-100°C, 较好是 20-50°C 下进行。金属配合物或直接沉淀, 然后过滤分离, 或者可能在除去溶剂或除去部分溶剂之前通过例如加入水进行沉淀, 然后过滤分离。还可以在溶剂中直接进行反应, 得到上述浓溶液。

- 20 为本发明目的, 金属盐是例如相应金属的氯化物, 溴化物, 硫酸盐, 硫酸氢盐, 磷酸盐, 磷酸氢盐, 磷酸二氢盐, 氢氧化物, 氧化物, 碳酸盐, 碳酸氢盐, 羧酸盐如甲酸盐, 乙酸盐, 丙酸盐, 苯甲酸盐, 磺酸盐如甲磺酸盐, 三氟甲磺酸盐或苯磺酸盐。术语金属盐同样包括含有式 (Ia), (LIa) 和 (CIa) 以外的其他配体的配合物, 特别是乙酰丙酮和乙酰乙酸乙酯。可能的金属盐有: 乙酸镍, 乙酸钴, 乙酸铜, 氯化镍, 硫酸镍, 氯化钴, 氯化铜, 硫酸铜, 氢氧化镍, 氧化镍, 乙酰丙酮镍, 氢氧化钴, 碱式碳酸铜, 氯化钡, 硫酸铁, 乙酸钡, 氯化钡以及它们含结晶水的变体。

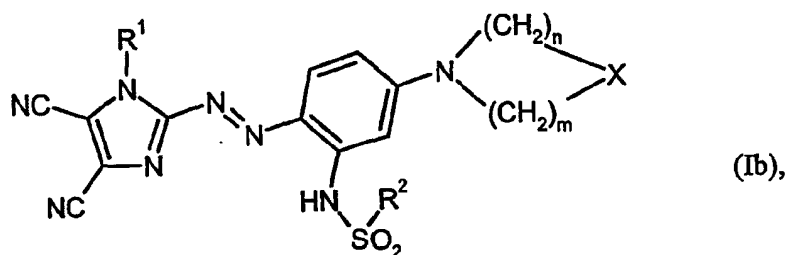
- 25 可能的碱性物质是碱金属乙酸盐, 如乙酸钠, 乙酸钾, 碱金属碳酸氢盐, 碱金属碳酸盐或碱金属氢氧化物, 如碳酸氢钠, 碳酸氢钾, 氢氧化锂, 氢氧化钠, 或胺类, 如氨, 二甲胺, 三乙胺, 二乙醇胺。当使用强酸的金属盐如金属氯化物或硫

酸盐时，这些碱性物质特别有利。

合适的溶剂是水，醇类如甲醇，乙醇，丙醇，丁醇，2, 2, 3, 3-四氟丙醇，醚类如二丁基醚，二噁烷或四氢呋喃，质子惰性溶剂如二甲基甲酰胺，N-甲基吡咯烷酮，乙腈，硝基甲烷，二甲基亚砷。优选甲醇，乙醇和2, 2, 3, 3-四氟丙醇。

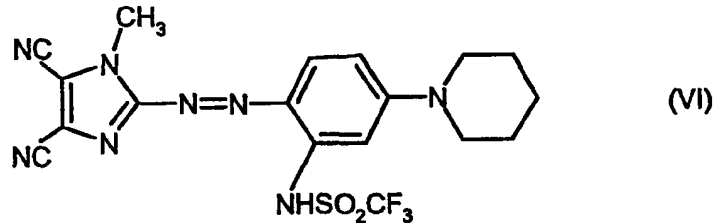
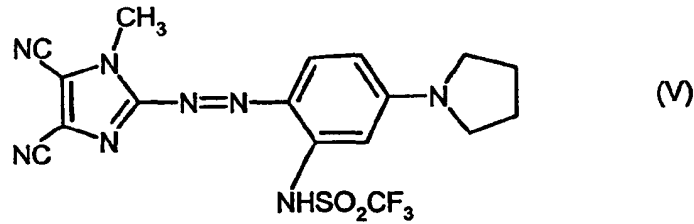
- 5 用来制备本发明金属配合物的式(Ib)，(LIb)和(CIb)的偶氮化合物同样是本发明的主题。

本发明还提供式(Ib)的偶氮化合物：

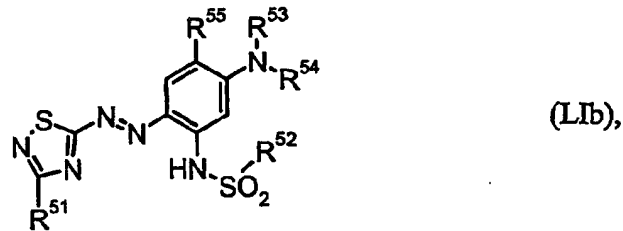


其中，

- 10  $R^1$  是氢，取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基，  
 $R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，  
 $X$  是  $O$ ,  $NH$ ,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键，  
 $R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，  
 $m$  和  $n$  各自独立地是 1, 2 或 3。
- 15 优选式 Ib 的偶氮化合物，其中，  
 $R^1$  是甲基，乙基，丙基，丁基，氰乙基，甲氧基乙基或苄基，  
 $R^2$  是甲基，乙基，丙基，丁基，二氟甲基，3, 3-二氟乙基，3, 3, 3-三氟乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基或全氟丁基，  
 $X$  是  $O$ ,  $CH_2$  或直接键，
- 20  $m$  和  $n$  各自独立地是 1 或 2，特别是  
 $R^1$  是甲基或乙基，特别是甲基，  
 $R^2$  是甲基或三氟甲基，特别是三氟甲基，  
 $X$  是  $CH_2$  或直接键，  
 $m$  和  $n$  各自是 2。
- 25 特别优选对应于式 V 和 VI 的式 Ib 的偶氮化合物。



因此，本发明还提供了式(LIb)的偶氮化合物，



其中，

5  $R^{51}$  至  $R^{55}$  按照上面定义。

优选式(LIb)的偶氮化合物，其中，

$R^{51}$  是苯基，吡啶基，甲硫基，乙硫基，丙硫基，苄硫基，甲基-磺酰基，苄基磺酰基或苯磺酰基，

10  $R^{52}$  是甲基，乙基，丙基，丁基，二氟甲基，3,3-二氟乙基，3,3,3-三氟乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基或全氟丁基，较好二氟甲基，3,3-二氟乙基，3,3,3-三氟-乙基，三氟甲基，五氟乙基，七氟丙基或全氟丁基，

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基，乙基，丙基，丁基，氰乙基，氯乙基，甲氧基乙基，苄基，苯乙基或苯基，或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基，哌啶子基或吗啉基，

15  $R^{55}$  是氢，

其中，丙基或丁基可以是支链的。

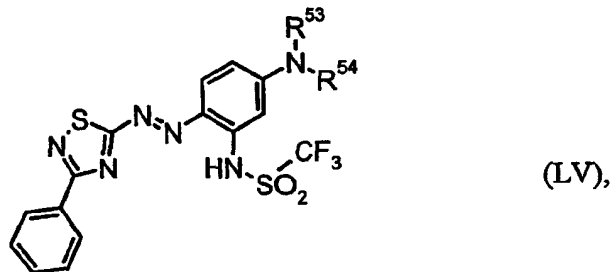
特别优选式(LIb)的偶氮化合物，其中

$R^{51}$  是苯基，

$R^{52}$  是甲基或三氟甲基，较好三氟甲基，

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或  
 $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,  
 $R^{55}$  是氢。

特别优选式 (LV) 的偶氮化合物:

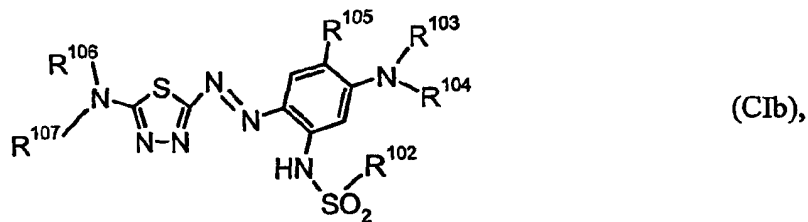


5

其中,

$R^{53}$  是甲基或乙基,  
 $R^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或  
 $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

10 式 (CIb) 的有些偶氮化合物是人们知道的, 如由 US-A 5, 208, 325。  
 因此, 本发明还提供式 (CIb) 的偶氮化合物:



其中,

$R^{102}$  是全氟- $C_1$ - $C_6$ -烷基,  
 15  $R^{103}$ ,  $R^{104}$ ,  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1$ - $C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7$ - $C_{10}$ -芳烷基, 或者取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$ -芳基, 或者  
 $NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N$ - $C_1$ - $C_6$ -烷基哌啶子基,  
 $R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者  
 20  $R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O$ -桥基。  
 较好是式 (CIb) 的偶氮化合物, 其中  
 $R^{102}$  是二氟甲基, 3,3-二氟乙基, 3,3,3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

$R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{106}R^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$R^{105}$  是氢。

特别优选式 (CIb) 的偶氮化合物, 其中

$NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, N-氰乙基-N-甲基氨基, N-氰乙基-N-乙氨基, N,N-二氰乙基氨基, 吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{102}$  是三氟甲基,

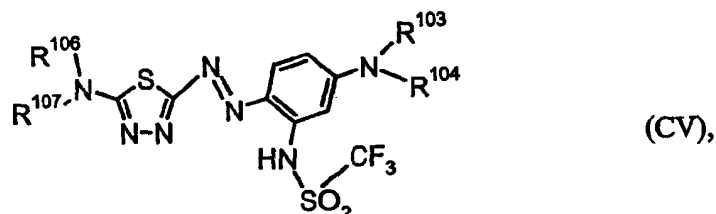
$R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或

$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$R^{105}$  是氢,

15 其中, 丙基或丁基可以是支链的。

特别优选对应于式 (CV) 的式 (CIb) 的偶氮化合物,



其中,

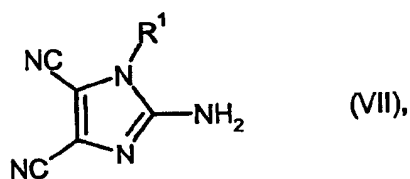
$NR^{106}R^{107}$  是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,

20  $R^{103}$  是甲基或乙基,

$R^{104}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

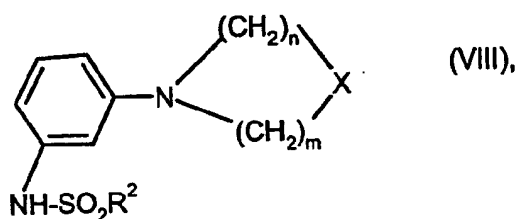
$NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

同样, 本发明提供了制备式 (Ib) 的新颖偶氮化合物的方法, 所述方法的特征在于式 (VII) 的氨基咪唑进行重氮化, 并与式 VIII 的偶联剂组分进行偶联,



其中,

R<sup>1</sup> 是氢, 取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基, 或者取代或未取代的 C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-芳烷基,



5 其中,

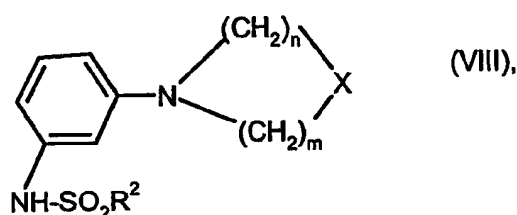
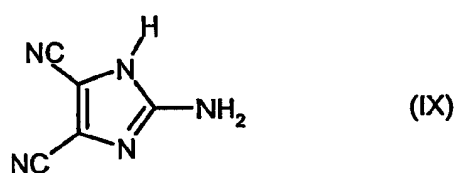
R<sup>2</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

X 是 O, NH, NR<sup>3</sup>, CH<sub>2</sub> 或直接键,

R<sup>3</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

m 和 n 各自独立地是 1, 2 或 3。

10 本发明还提供了制备式 Ib 的新颖偶氮化合物的方法, 该方法的特征在于, 式 (IX) 氨基咪唑进行重氮化, 并与式 VIII 的偶联剂组分进行偶联, 随后较好在碱性物质存在下与式 (X) 的烷基化剂反应;



15 其中,

R<sup>2</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

X 是 O, NH, NR<sup>3</sup>, CH<sub>2</sub> 或直接键,

R<sup>3</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基,

m 和 n 各自独立地是 1, 2 或 3,



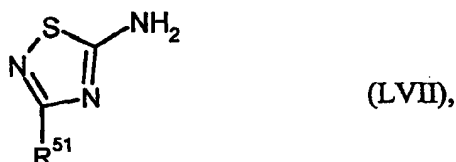
其中,

$R^1$  是氢, 取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 或者取代或未取代的  $C_7-C_{12}$ -芳烷基, 和  $Y$  是离去基团。

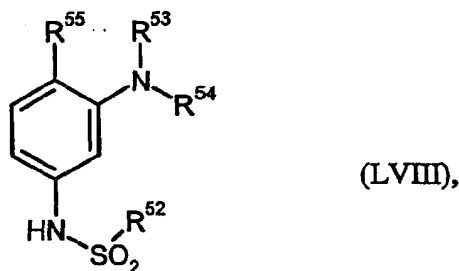
- 5  $R^1-Y$  较好是烷基或芳烷基的氯化物, 溴化物, 碘化物, 甲磺酸酯, 三氟甲磺酸酯, 苯磺酸酯, 甲苯磺酸酯, 或烷基或芳烷基硫酸酯。例子有, 碘甲烷, 苄基溴, 硫酸二甲酯, 甲苯磺酸乙酯。

上述碱性物质适合作为所用的碱性物质。

- 10 本发明还提供了制备式 LIb 的新颖偶氮化合物的方法, 该方法的特征在于, 式 (LVII) 的 5-氨基-1, 2, 4-噻二唑进行重氮化或亚硝基化, 并与式 LVIII 的偶联剂组分进行耦合;



- 15  $R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 特别是苯基; 取代或未取代的 5-或 6-元杂环基, 特别是吡啶基; 取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷硫基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷硫基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳硫基或苯硫基,



其中,

$R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

- 20  $R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或者

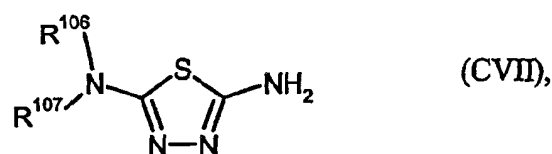
$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基,

$R^{55}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{53}$ ,  $R^{55}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基。

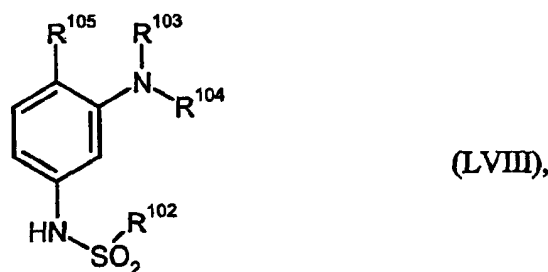
本发明还提供了制备式 CIb 的新颖偶氮化合物的方法, 该方法的特征在于,

式(CVII)的5-氨基-1, 3, 4-噻二唑进行重氮化, 并与式LVIII的偶联剂组分进行耦合,



其中,

- 5  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1$ - $C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7$ - $C_{10}$ -芳烷基或者取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$ -芳基, 或者  
 $NR^{106}R^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N$ - $C_1$ - $C_6$ -烷基-哌啶子基,



其中,

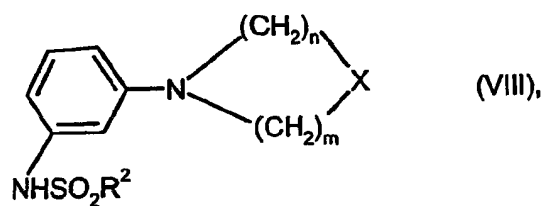
- 10  $R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1$ - $C_6$ -烷基,  
 $R^{103}$  和  $R^{104}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1$ - $C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7$ - $C_{10}$ -芳烷基, 或者取代或未取代的  $C_6$ - $C_{10}$ -芳基, 或者  
 $NR^{103}R^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或  $N$ - $C_1$ - $C_6$ -烷基-哌啶子基,  
 $R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者  
 15  $R^{103}$ ,  $R^{105}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基。

重氮化, 亚硝基化和偶联都可由文献知道, 例如, 由 Chem. Ber. 1958, 91, 1025; Chem. Ber. 1961, 94, 2043; US-A 5, 208, 325。所述的方法可以类似的方式加以采用。

- 20 本发明方法中使用的式VII和X的氨基咪唑是已知的, 例如可从 J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem. 1993, 31, 351 知道, 或可按照类似的方式制备。

本发明方法中使用的式LVIII的5-氨基-1, 2, 4-噻二唑是已知的, 例如, 可由 Chem. Ber. 1954, 87, 68; Chem. Ber. 1956, 89, 1956, 2742; DE-A 2 811 258 知道, 或以类似的方式制备。

本发明还提供了式(VIII)的偶联剂组分,



其中,

$R^2$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

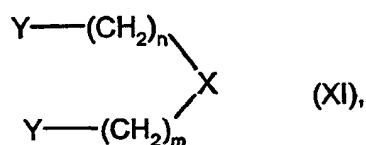
X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,

5  $R^3$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基,

N 和 m 各自独立地是 1, 2 或 3。

本发明还提供了制备式 VIII 偶联剂组分的方法, 其特征在于,

3-硝基苯胺与下式 (XI) 的双官能烷基化剂反应, 形成式 (XII) 的硝基化合物,

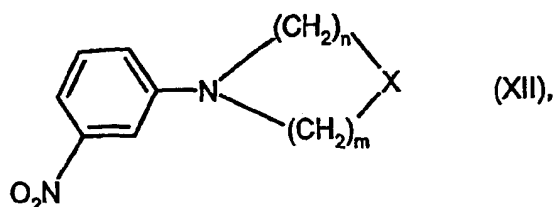


10 其中,

X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,

Y 是离去基团,

n 和 m 各自独立地是 1, 2 或 3;

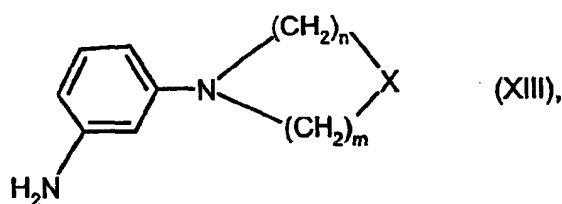


15 其中,

X 是 O, NH,  $NR^3$ ,  $CH_2$  或直接键,

n 和 m 各自独立地是 1, 2 或 3;

式 (XII) 的硝基化合物经氢化, 形成下式 (XIII) 的氨基化合物,

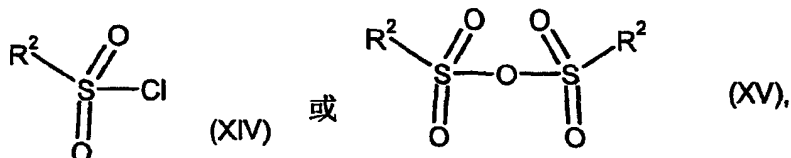


其中,

X 是 O, NH, NR<sup>3</sup>, CH<sub>2</sub> 或直接键,

n 和 m 各自独立地是 1, 2 或 3;

式 (XIII) 的氨基化合物与下式 (XIV) 酰基氯或式 (XV) 的酐反应,



5

其中,

R<sup>2</sup> 是取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基。

这样得到的式 (VIII) 的偶联剂组分为游离形式, 为 HCl 盐或 R<sup>2</sup>SO<sub>2</sub>OH 盐。

式 (XI) 的烷基化剂例如是, 1, 4-二溴丁烷, 1, 5-二溴戊烷, 二(2-氯乙基)醚,

10 1, 4-二(苯磺酰氧基)丁烷。

式 (XII) 的化合物可从例如 Chem. Pharm. Bull., 1998, 46, 951 知道。然而, 它们也可以通过类似于在 Bull. Chem. Soc. Jpn., 1991, 64, 42 报道的方法制备。

式 (LVIII) 和 (CVIII) 的偶联剂组分可从例如 US-A 6, 225, 023 知道, 或按照类似的方式制备。

15 本发明还提供了本发明金属配合物作为一次书写光学数据载体中信息层中的光吸收剂化合物的用途。

这种用途中, 光学数据载体宜采用蓝激光, 尤其是波长在 360-460nm 范围的激光进行写读。

20 同样, 在这种用途中, 光学数据载体宜采用红激光, 尤其是波长在 600-700nm 范围的激光进行写读。

本发明还提供了本发明具有偶氮配体的金属配合物作为一次书写光学数据载体的信息层中的光吸收剂化合物的用途。所述光学数据载体宜采用蓝激光, 尤其是波长在 360-460nm 范围的激光进行写读。

25 本发明还提供了一种光学数据载体, 包含较好为透明的基材, 如果需要, 预先涂覆了一层或多层反射层, 在其表面涂覆了一层光-可书写信息层, 如果需要, 施用了一层或多层反射层, 和如果需要的保护层或进一步的基材或覆盖层, 它们可以通过蓝光, 较好是波长在 360-460nm 的光, 更好 390-420nm, 最好 400-410nm 的光进行写读, 或者通过红光, 较好是波长在 600-700nm 的光, 更好 620-680 nm,

最好 630-660nm 的光, 优选激光进行写读, 其中, 信息层含有光吸收剂化合物, 和如果需要, 还含有粘合剂, 其特征在于使用至少一种本发明的金属配合物作为光吸收剂化合物。

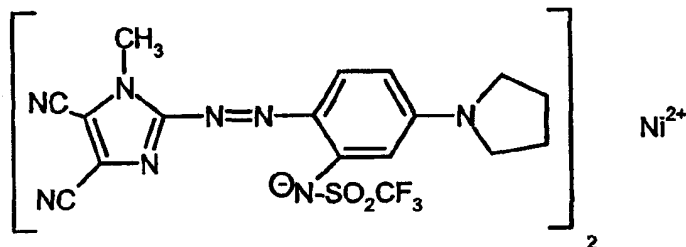
光吸收剂化合物应能发生热变化。热变化宜在 <600°C, 较好在 <400°C, 更好在 <300°C, 最好在 <200°C 的温度发生。这样的变化可以是例如光吸收剂化合物的发色团中心的分解或化学变化。

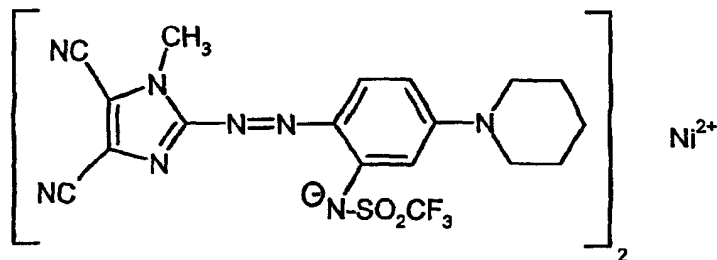
本发明光学数据载体的光吸收剂化合物的较好实施方式对应于本发明金属配合物的较好实施方式。

使用的光吸收剂化合物, 其一个较好变体是式 (Ia) 的化合物, 其中,  
 10  $R^1$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 甲氧基乙基或苄基,  
 $R^2$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3, 3-二氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,  
 $X$  是 O,  $CH_2$  或直接键,  
 $m$  和  $n$  各自独立地是 1 或 2,  
 15  $M$  是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co。

使用的光吸收剂化合物, 其一个优选的变体是式 (Ia) 的化合物, 其中,  
 $R^1$  是甲基或乙基, 较好甲基,  
 $R^2$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,  
 $X$  是  $CH_2$  或直接键,  
 20  $m$  和  $n$  各自是 2, 和  
 $M$  是 Zn, Cu, Ni 或 Co。

使用的光吸收剂化合物, 其一种特别优选的变体是式 III 或 IV 的化合物,





(IV)

在一个同样较好的实施方式中，使用的光吸收剂化合物是式(LIa)的化合物，

其中

$R^{51}$  是取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，特别是苯基；取代或未取代的 5-或 6-元杂  
5 环基，特别是吡啶基；取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷硫基；取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷  
硫基；取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳硫基，特别是苯硫基； $C_1-C_6$ -烷基磺酰基； $C_7-C_{10}$ -  
芳烷基磺酰基或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基磺酰基，特别是苯磺酰基，

$R^{52}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，特别是  $C_1-C_6$ -烷基，或全氟- $C_1-C_6$ -烷基，

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基，取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳  
10 烷基，或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基，或

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基，哌啶子基，吗啉基，哌嗪基或  $N-C_1-C_6$ -烷基-哌啶子基，

$R^{55}$  是氢，甲基或甲氧基，或者

$R^{53}$ ， $R^{54}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ， $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基，

M 是金属。

15 在特别优选的实施方式中，使用的光吸收剂化合物是式(LIa)的化合物，

其中，

$R^{51}$  是苯基，

$R^{52}$  是甲基或三氟甲基，较好三氟甲基，

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基，乙基，氰乙基或苄基，或者

20  $NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基，

$R^{55}$  是氢，

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co，

其中，丙基或丁基可以是支链的。

在一个特别优选的实施方式中，使用的光吸收剂化合物是式(LIa)的化合  
25 物，

其中，

$R^{53}$  是苯基,

$R^{52}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

$R^{53}$  和  $R^{54}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

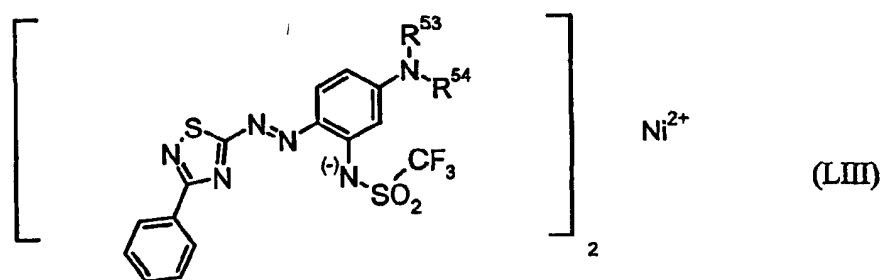
$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

5  $R^{55}$  是氢,

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

其中, 丙基或丁基可以是支链的。

在一个特别优选的实施方式中, 使用的光吸收剂化合物是式 (LIII) 的化合物,



10 其中,

$R^{53}$  是甲基或乙基,

$R^{54}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

$NR^{53}R^{54}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

在一较好实施方式中, 使用的光吸收剂化合物是式 (CIa) 的化合物,

15 其中,

$R^{102}$  是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 特别是  $C_1-C_6$ -烷基或全氟- $C_1-C_6$ -烷基,

$R^{103}$ ,  $R^{104}$ ,  $R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是取代或未取代的  $C_1-C_6$ -烷基, 取代或未取代的  $C_7-C_{10}$ -芳烷基, 或者取代或未取代的  $C_6-C_{10}$ -芳基, 或者

$NR^{103}R^{104}$  和  $NR^{106}R^{107}$  各自独立地是吡咯烷基, 哌啶子基, 吗啉基, 哌嗪基或 N- $C_1$

20 - $C_6$ -烷基哌啶子基,

$R^{105}$  是氢, 甲基或甲氧基, 或者

$R^{103}$ ,  $R^{106}$  一起形成  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$  或  $-(CH_2)_2-O-$  桥基,

M 是金属。

在一个特别优选的实施方式中, 使用的光吸收剂化合物是式 (CIa) 的化合物,

25 其中

$R^{106}$  和  $R^{107}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧

基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基, 或者

$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$\text{R}^{102}$  是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 二氟甲基, 3, 3-二氟乙基, 3, 3, 3-三氟乙基, 三氟甲基, 五氟乙基, 七氟丙基或全氟丁基,

5  $\text{R}^{103}$  和  $\text{R}^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氰乙基, 氯乙基, 甲氧基乙基, 苄基, 苯乙基或苯基或

$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$  是吡咯烷基, 哌啶子基或吗啉基,

$\text{R}^{105}$  是氢,

M 是 Pd, Fe, Zn, Cu, Ni 或 Co,

10 其中, 丙基或丁基可以是支链的。

在一个特别优选的实施方式中, 使用的光吸收剂化合物是式 (CIa) 的化合物, 其中

$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$  是二甲基氨基, 二乙基氨基, 二丙基氨基, N-氰乙基-正甲基氨基, N-氰乙基-N-乙基氨基, N,N-二氰乙基氨基, 吡咯烷基或哌啶子基,

15  $\text{R}^{102}$  是甲基或三氟甲基, 较好三氟甲基,

$\text{R}^{103}$  和  $\text{R}^{104}$  各自独立地是甲基, 乙基, 氰乙基或苄基, 或者

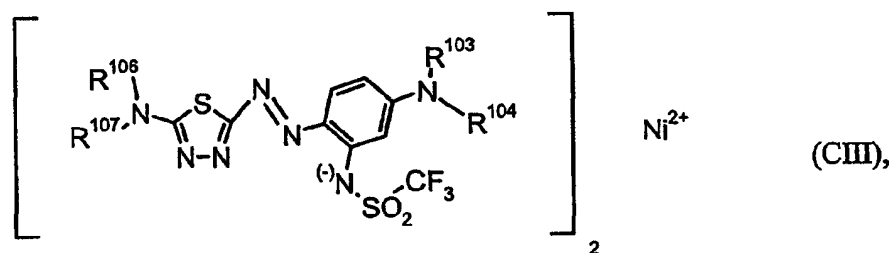
$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基,

$\text{R}^{105}$  是氢, 和

M 是 Zn, Cu, Ni 或 Co,

20 其中, 丙基或丁基可以是支链的。

在一个特别优选的实施方式中, 使用的光吸收剂化合物是式 (CIII) 的化合物,



其中

$\text{NR}^{106}\text{R}^{107}$  是二甲基氨基, 二异丙基氨基或吡咯烷基,

25  $\text{R}^{103}$  是甲基或乙基,

$\text{R}^{104}$  是甲基, 乙基或氰乙基, 或者

$\text{NR}^{103}\text{R}^{104}$  是吡咯烷基或哌啶子基。

在通过蓝激光对本发明一次书写光学数据载体进行写读时，优选采用其最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 在420–550nm范围的光吸收剂，在波长 $\lambda_{\max 2}$ 的最大吸收的短波长侧的吸收为在 $\lambda_{\max 2}$ 吸收值的一半的波长 $\lambda_{1/2}$ ，和在波长 $\lambda_{\max 2}$ 的最大吸收的短波长侧的吸收为在 $\lambda_{\max 2}$ 吸收值的1/10的波长 $\lambda_{1/10}$ ，较好相差不大于80nm。这样的光吸收剂化合物直至  
5 350nm波长，更好直至320nm，最好直至290nm较好没有较短波长最大 $\lambda_{\max 1}$ 。

优选最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 为430–550nm，更好440–530nm，最好450–520nm的光吸收剂化合物。

这些光吸收剂化合物中，如上面定义的 $\lambda_{1/2}$ 和 $\lambda_{1/10}$ 相差不宜大于70nm，较好不大于50nm，最好不大于40nm。

10 在通过红激光对本发明一次书写光学数据载体进行写读时，优选采用其最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 在500–650nm范围的光吸收剂，在波长 $\lambda_{\max 2}$ 的最大吸收的短波长侧的吸收为在 $\lambda_{\max 2}$ 吸收值的一半的波长 $\lambda_{1/2}$ ，和在波长 $\lambda_{\max 2}$ 的最大吸收的短波长侧的吸收为在 $\lambda_{\max 2}$ 吸收值的1/10的波长 $\lambda_{1/10}$ ，较好相差不大于60nm。这样的光吸收剂化合物直至750nm波长，更好直至800nm，最好直至850nm较好没有短波长最大 $\lambda_{\max 1}$ 。

15 优选最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 为510–620nm的光吸收剂化合物。

特别优选最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 为550–600nm的光吸收剂化合物。

这些光吸收剂化合物中，如上面定义的 $\lambda_{1/2}$ 和 $\lambda_{1/10}$ 相差不宜大于50nm，较好不大于40nm，最好不大于30nm。

20 光吸收剂化合物在最大吸收 $\lambda_{\max 2}$ 的摩尔消光系数 $\epsilon$ 较好 $> 30000 \text{ l/mol cm}$ ，更好 $> 50000 \text{ l/mol cm}$ ，最好 $> 70000 \text{ l/mol cm}$ ，尤其 $> 100000 \text{ l/mol cm}$ 。

吸收光谱例如在在溶液中测定。

25 具有要求光谱性质的合适的光吸收剂化合物是具有低的溶剂诱导波长移位(二噁烷/DMF或二氯甲烷/甲醇)的那些化合物。较好是其溶剂诱导波长移位 $\Delta\lambda_{00} = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}|$ ，即在溶剂二甲基甲酰胺和二噁烷的吸收波长之间的正差，或是其溶剂诱导波长移位 $\Delta\lambda_{00} = |\lambda_{\text{甲醇}} - \lambda_{\text{二氯甲烷}}|$ ，即，在溶剂甲醇和二氯甲烷的吸收波长之间的正差 $< 20\text{nm}$ ，较好 $< 10\text{nm}$ ，更好 $< 5 \text{ nm}$ 的金属配合物。

优选的是通过红激光或蓝激光，最好是红激光进行写读的本发明一次书写光学数据载体。

例如由US-B 1 6, 225, 0230可知道其他金属配合物。

30 如果波长在360–460nm和600–680nm的范围，本发明所使用的光吸收剂化合物可保证未书写状态的光学数据载体足够高的反射率( $> 10\%$ )，并可保证光足

够高的吸收，用于信息层在聚焦光逐点消除时的热分解。通过振幅的反射率变化，以及由于信息层在热分解后光学性质变化的入射光的相，在数据载体上达到书写和未书写点之间的反差。

5 本发明的金属配合物较好通过旋转涂布或真空蒸气沉积，最好是旋转涂布，施用在光学数据载体。这类金属配合物可以和具有类似光谱性质的其他染料混合。信息层不仅包含本发明的金属配合物，还可包含添加剂如粘合剂，润湿剂，稳定剂，稀释剂和感光剂，以及另一些组分。

10 除信息层外，本发明的光学数据存储中还有一些层，如金属层，介电层和保护层。金属层和介电层特别还起调节反射率和热吸收/保留的作用。根据激光波长的情况，金属可以是金、银、铝等。介电层的例子是二氧化硅和氮化硅。保护层例如是，可光固化的表面涂层，(压敏)粘合剂层和保护膜。

压敏粘合剂层主要由丙烯酸类粘合剂组成。Nitto Denko DA-8320 或 DA-8310 在专利 JP-A 11-273 147 中所公开的例如可用于这一目的。

15 本发明的光学数据载体具有例如下面的层结构(参见图 1)：透明基材(1)，保护层(2)，如果需要的话，信息层(3)，保护层(4)，如果需要的话，粘合剂层(5)，如果需要的话，覆盖层(6)。图 1 和图 2 中的箭头表明入射光的途径。

光学数据载体的结构较好为：

20 -包括宜为透明的基材(1)；在基材表面上的至少一层光-可书写信息层(3)，它可用光，较好是激光书写，保护层(4)，如果需要的话，粘合剂层(5)，如果需要的话，和透明的覆盖层(6)。

- 包括宜为透明的基材(1)；在基材表面上的保护层(2)；至少一层信息层(3)，它可用光，较好是激光书写，粘合剂层(5)，如果需要的话，和透明覆盖层(6)。

25 - 包括宜为透明的基材(1)；在基材表面上的保护层(2)，如果需要的话，至少一层信息层(3)，它可用光，较好是激光书写，保护层(4)，如果需要的话，粘合剂层(5)，如果需要的话，和透明覆盖层(6)。

-包括宜为透明的基材(1)；在基材表面的至少一层信息层(3)，它可用光，较好是激光书写，粘合剂层(5)，如果需要的话，和透明覆盖层(6)。

30 或者，光学数据载体具有例如下面层结构(参见图 2)：宜为透明的基材(11)；信息层(12)；反射层(13)，如果需要的话；粘合剂层(14)，如果需要的话；又一层宜为透明的基材(15)。

本发明还提供了已通过蓝光或红光，较好是激光，最好是红激光进行了书写

的光学数据载体。

下面的一些实施例说明本发明的主题。

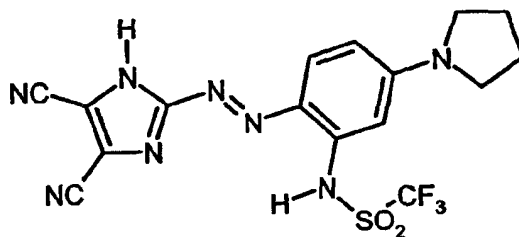
### 实施例

#### 5 实施例 1

a) 将 20g 2-氨基-4,5-二氰基咪唑悬浮于 600ml 水中，并与 100 ml 的 35 重量% 盐酸混合。

实际上，所有物质都进入了溶液。于 0-5℃，在 1.5 小时过程中，滴加 33.5ml 亚硝酸钠水溶液(100ml 溶液含 30g 亚硝酸钠)。该米黄色悬浮液于 0-5℃再搅拌 1 小时，再滴加 3 ml 上述亚硝酸钠溶液，保持亚硝酸盐过量。

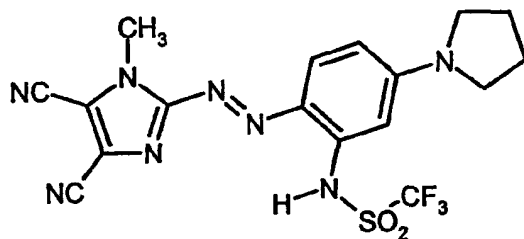
b) 将 63.5g N-(3-三氟甲磺酰基氨基苯基)吡咯烷，6g 脲和 50.5 g 乙酸钠 与 650ml 甲醇一起置于一反应器中。在 1.5 小时过程中，于 0-5℃，缓慢加入 a) 所得的悬浮液。混合物于 0-5℃再搅拌 3 小时，然后于室温过夜。吸滤得出下式的沉淀的染料，



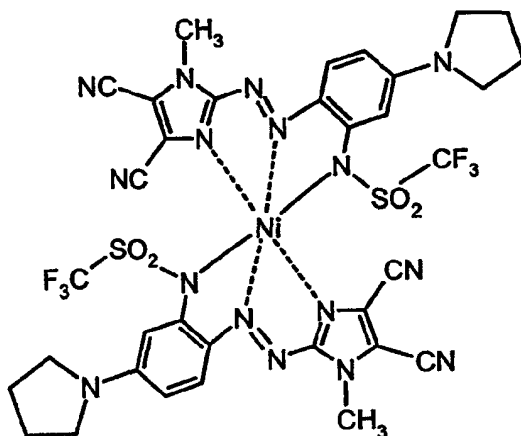
15

为红棕色粉末，用 500ml 水清洗。干燥后得到 46.9g (理论的 92%) 产物。甲醇中 $\lambda_{\max}$ =485nm。

c) 将 39.6 g 由 b) 制得的染料悬浮在 900 ml 甲醇中。于室温滴加 12g 硫酸二甲酯。加入 13.1g 无水碳酸钾后，将此混合物于室温搅拌 5 小时。然后，再加入 12 g 硫酸二甲酯和 13.1 g 无水碳酸钾。于室温再 5 小时后，将混合物吸滤，所得固体用 3 × 20 ml 的甲醇洗涤。产物在 200 ml 水中搅拌，吸滤过滤后，用 3×20 ml 水洗涤，干燥。得到 33.9 g (理论的 83%) 下式的红色粉末，



d) 将 10.8 g 由 c) 制得的染料与 200 ml 甲醇一起置于一 50℃ 的反应器中。在 15 分钟各种中, 加入 2.97 g 乙酸镍四水合物, 所有组分都暂时进入溶液中。于 50℃ 1 小时后, 混合物冷却至 5-10℃, 吸滤, 固体用 5×3ml 甲醇清洗。干燥后得到 9.1g (理论的 79%) 下式的红色粉末,



5

m. p. > 300℃

摩尔质量=961.54

$\lambda_{\max} = 540, 578\text{nm}$  (二噁烷)

$\lambda_{\max} = 541, 578\text{nm}$  (二甲基甲酰胺)

10

$\epsilon = 106\,440\text{ l/mol cm}$  (578nm, 在二噁烷中)

$\epsilon = 142\,900\text{ l/mol cm}$  (578nm, 在二甲基甲酰胺中)

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$  (长波长侧) = 16nm

$\Delta\lambda = |\lambda_{\text{DMF}} - \lambda_{\text{二噁烷}}| = 0\text{ nm}$

溶解度: 在 TFP(2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 10%

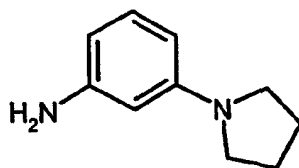
15

玻璃状膜

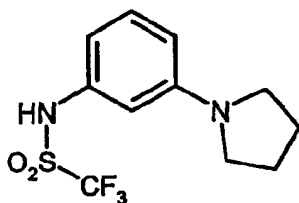
如下制备 b) 中使用的偶联剂组分:

于 50℃ 和 50 bar 氢气压力下, 用 0.5g Raney 镍, 对 6.0 g N-(3-硝基苯基)吡咯烷 (按照 Chem. Pharm. Bull., 151998, 46, 951 中所述制备) 在 28 ml 甲醇中加氢。滤除催化剂, 用少量甲醇洗涤, 滤液在减压下蒸发。得到 4.4 g (理论的 87%) 下式的胺, 为棕色油。

20



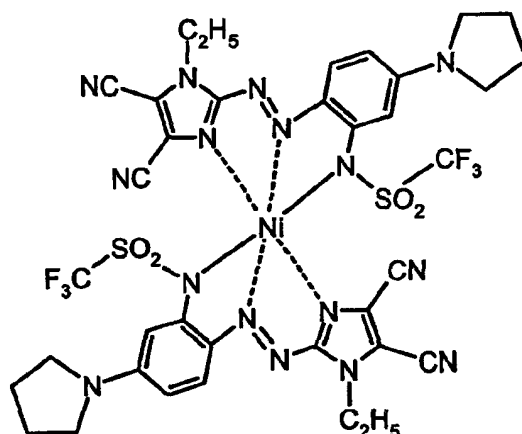
4. 4g 上述的油溶解在 18 ml 无水甲苯中。于 0-5°C 滴加 10.8g 三氟甲磺酸酐。在此温度下 1 小时，室温下 2 小时后，将此溶液倒入 250 ml 冰水和 50 ml 氯仿的混合物中。进行相分离，有机相再用 100 ml 水震荡。最后，将有机相在一旋转蒸发器中蒸发。得到 5.7g (理论的 71%) 下式的磺酰胺，为棕色油。



5

同样合适的金属配合物示于下面的一些实施例和表 1 中。类似地制备偶联剂组分，偶氮染料和金属配合物，获得这些金属配合物。

### 实施例 2

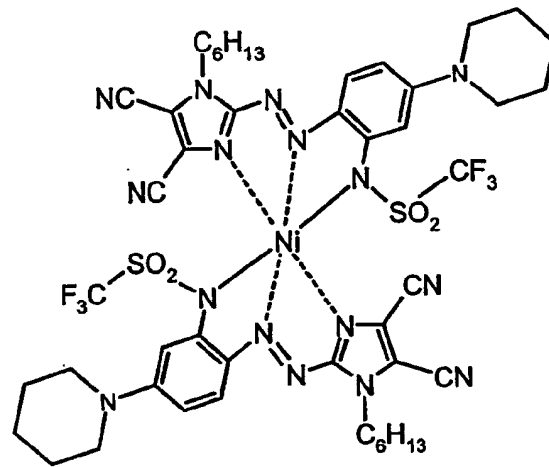


10

$\lambda_{\max} = 540, 578\text{nm}$  (二噁烷)

溶解度：在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 10%

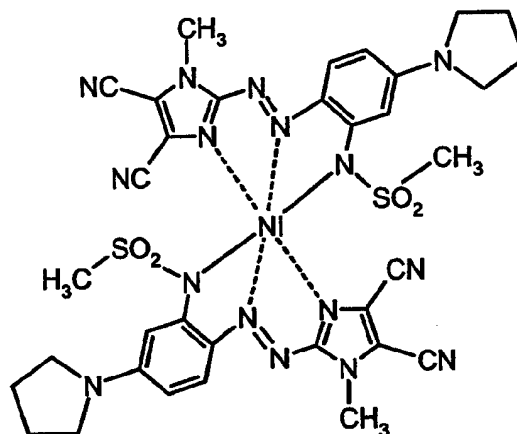
玻璃状膜

实施例 3

$\lambda_{\max} = 540, 580\text{nm}$  (二噁烷)

玻璃状膜

5

实施例 4

m. p. > 300°C

$\lambda_{\max} = 542\text{nm}$  (二氯甲烷)

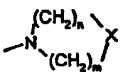

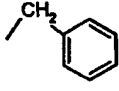
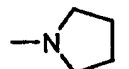
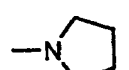
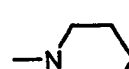
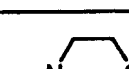

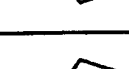
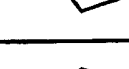
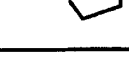

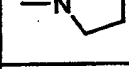
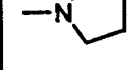
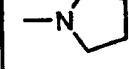
10  $\epsilon = 80\ 820\ \text{l/mol cm}$  (578nm, 在二噁烷中)

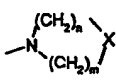
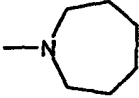
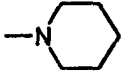
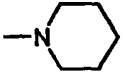
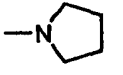
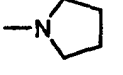
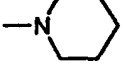
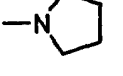
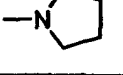
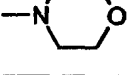
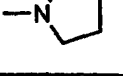

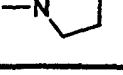
$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$  (长波长侧) = 24 nm

溶解度: 在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%

玻璃状膜

表 1

实施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		M	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	M.p.
5	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Ni			
6		CF <sub>3</sub>		Co			
7	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Zn			
8	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Cu			
9	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CF <sub>3</sub>		Ni			
10	CHF <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>		Ni			
11	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		Ni			
12	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Co	543, 584 <sup>b)</sup>	111 120	>300°C
13	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Cu	544, 583 <sup>b)</sup>	140 870	>300°C
14	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Zn	536, 575 <sup>b)</sup>	161 865	>300°C
15	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Pd			
16	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Fe			
17	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Ba			

实施例	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>		M	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	M.p.
18	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>		Ni			
19	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Ni			
20	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Co			
21	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Ni			
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>		Co			
23	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>		Ni			
24	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	CF <sub>3</sub>		Zn			
25	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>		Fe			
26	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		Pd			
27	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> / CH <sub>3</sub> <sup>a)</sup>		Ni			
28	CH <sub>3</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	CF <sub>3</sub>		Co			
28a	H	CF <sub>3</sub>		Ni	534, 573 <sup>b)</sup>	123 666	>300°C

<sup>a)</sup> 无规混合物

<sup>b)</sup> 在氯仿中

溶解度：在 TEF 中 >2%

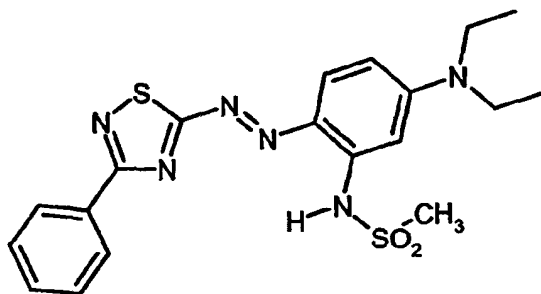
在丁醇中 2%

实施例 29

a) 将 7.9 g 2-氨基-5-苯基-1,2,4-噻二唑溶解于 30 ml 冰乙酸和 15 ml 甲酸中, 同时温和加热。冷却至 0°C 后, 在 10 分钟各种中通入 3.1g 亚硝酸钠。混合物于 0-5°C 搅拌 2 小时。

5 b) 将 15.9g 3-甲磺酰基-N,N-二乙基苯胺溶解于 15ml 冰乙酸中。于 5°C, 将所得溶液缓慢加入由 a) 制得的亚硝化混合物中。

c) 混合物随后缓慢加热至室温, 最后于 95°C 加热 1 小时。于 95°C 1 小时后, 混合物冷却, 吸滤, 得到的固体用 5 ml 冰乙酸洗涤, 减压下干燥。得到 5.5g (理论的 29%) 下式的红色粉末,



10

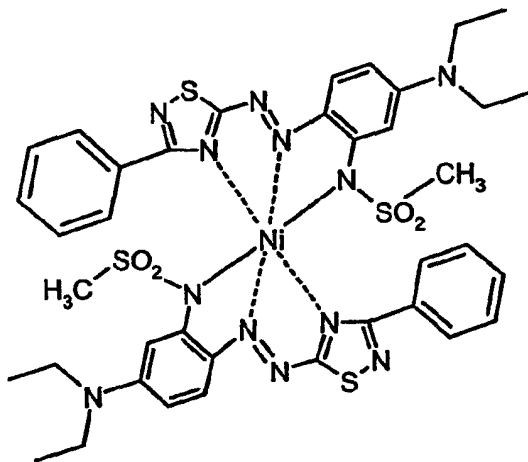
m. p. 231°C

$\lambda_{\max} = 517 \text{ nm}$  (DMF 中)。

d) 于 50°C, 将 0.58g 乙酸镍四水合物溶解于 40ml 乙醇中。在 15 分钟过程中, 加入 2.0g 由 c) 制得的染料。于 50°C 3 小时后, 混合物冷却, 吸滤, 所得固体用 5 ml 乙醇和 20 ml 水洗涤, 减压下干燥。得到 1.9g (理论的 90%)

15

下式的红色粉末,



m. p. > 280°C

$\lambda_{\max} = 552\text{nm}$  (二氯甲烷)

$\epsilon = 100\,076\text{ l/mol cm}$

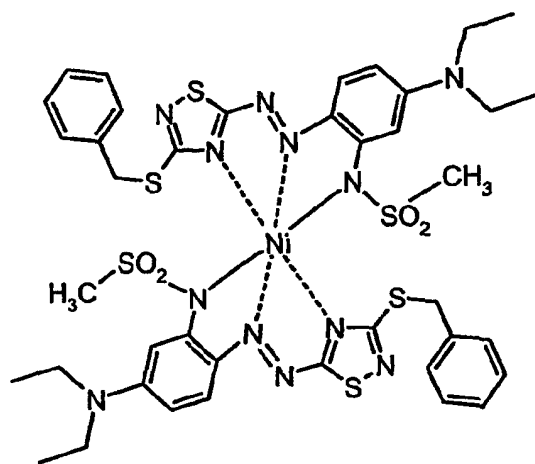
$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$  (长波长侧) = 24 nm

溶解度: 在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%

5 玻璃状膜

同样合适的金属配合物示于下面的一些实施例和表 2 中。类似地制备偶联剂组分, 偶氮染料和金属配合物, 获得这些金属配合物。

实施例 30



10

m. p. > 280°C

$\lambda_{\max} = 555\text{nm}$  (二氯甲烷)

$\epsilon = 90\,300\text{ l/mol cm}$

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$  (长波长侧) = 24 nm

15 溶解度: 在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%

玻璃状膜

表 2

实施例			M	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	M.p.
31			Ni			
32			Ni	535, 577 <sup>b)</sup>	141 220	>300°C
32a			Co	537, 585 <sup>b)</sup>	104 590	>300°C
32b			Cu	542, 578 <sup>b)</sup>	120 490	>300°C
32c			Zn	535, 575 <sup>b)</sup>	135 285	>300°C
32d			Co	546 <sup>c)</sup>	95 510	>300°C
33			Co			
34			Ni			

实施例			M	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	M.p.
35			Ni			
36			Cu			
37			Zn			
38			Ni			
39			Ni			
40			Co			
41			Pd			

实施例			M	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	M.p.
42			Fe			
43			Ni			
44			Ni			
45			Ni			
46			Co			
47			Zn			
48			Ba			

实施例			M	$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon$	M.p.
49			Cu			
50			Ni			
50a			Ni			

a) 无规混合物

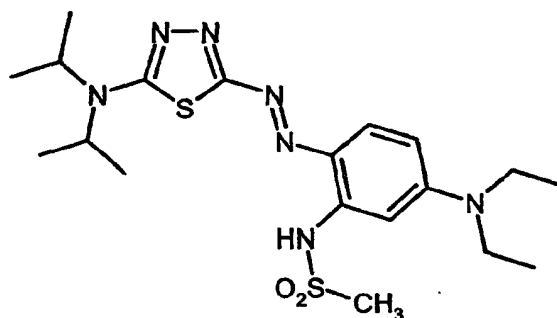
b) 在氯仿中

c) 在二氯甲烷中

5

### 实施例 51

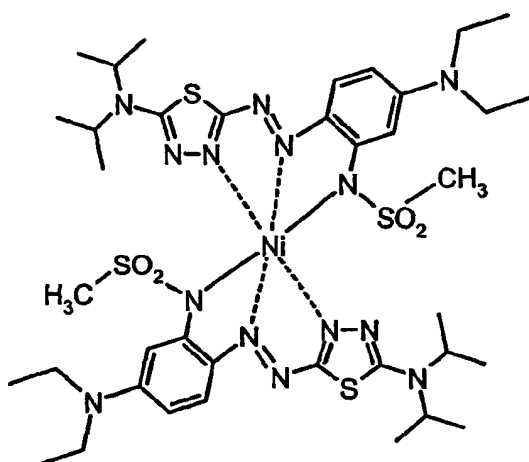
a) 将 20g 2-氨基-5-二异丙基氨基-1,3,4-噻二唑和 36.5g 3-甲磺酰基氨基-N,N-二乙基苯胺溶解于 200ml 冰乙酸中。在 90 分钟过程中，于 10-15℃，滴加 5-摩尔亚硝酸钠水溶液。于室温搅拌过夜，将混合物倒入 600g 冰水中，  
10 吸滤，所得固体用 500 ml 水洗涤，于 50℃减压下干燥。得到 35g (理论的 77%) 下式染料，为红色粉末。



m. p. 196-200°C

$\lambda_{\max} = 506, 526\text{nm}$  (在二噁烷中)。

b) 将 0.95g 由 a) 制得的染料和 0.16g 乙酸钠与 30 ml 四氢呋喃和 15 ml 水的混合物一起置于一反应器中。加入 0.3g 乙酸镍四水合物在 6ml 甲醇中的溶液。混合物搅拌过夜。加入 80ml 水使产物沉淀，将产物吸滤出来，用 5 ml 水洗涤。减压下干燥，得到 0.6g (理论的 62%) 下式的金属配合物，为蓝色粉末。



10 m. p. > 280°C

$\lambda_{\max} = 541, 591\text{nm}$  (二噁烷)

$\epsilon = 53237 \text{ l/mol cm}$

$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$  (长波长侧) = 30 nm

溶解度：在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%

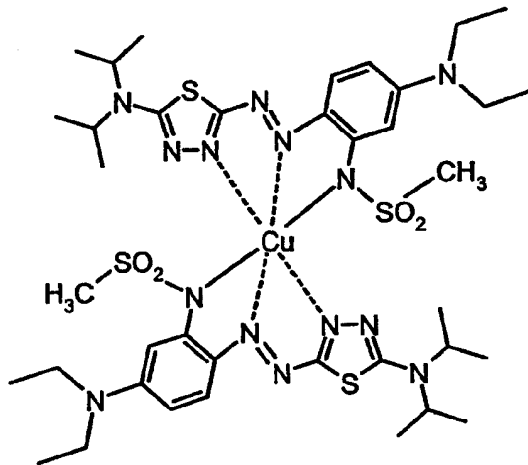
15 在丁醇中 >2%

由丁醇或 TFP 的玻璃状膜

同样合适的金属配合物示于下面一些实施例和表 3 中。类似地制备偶联剂

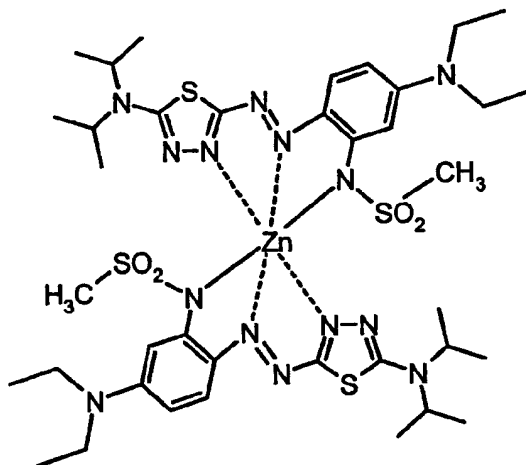
组分，偶氮染料和金属配合物，获得这些金属配合物。

### 实施例 52



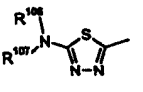
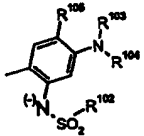
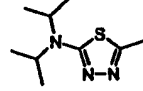
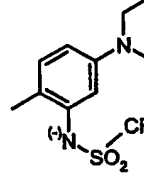
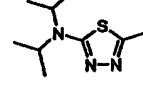
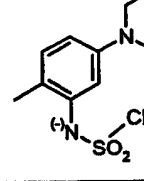
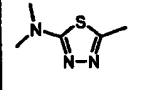
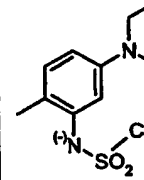
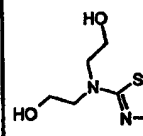
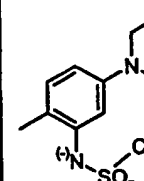
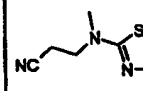
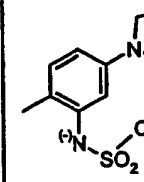
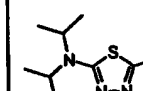
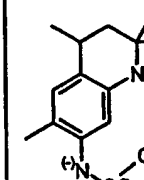
- 5  $\lambda_{\max} = 613\text{nm}$  (二噁烷)  
 溶解度：在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%  
 玻璃状膜

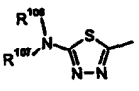
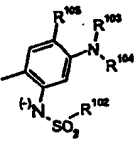
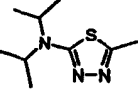
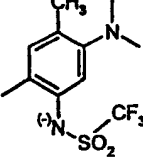
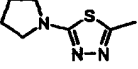
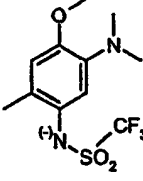
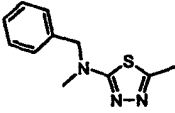
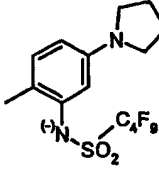
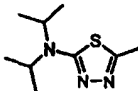
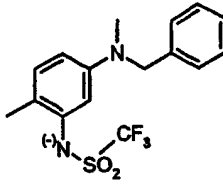
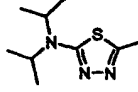
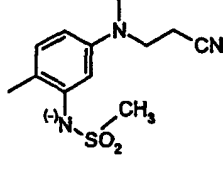
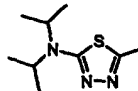
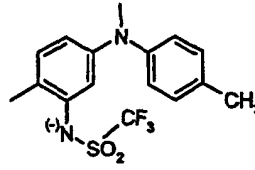
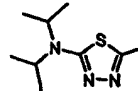
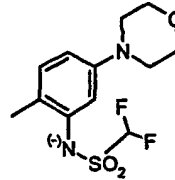
### 实施例 53

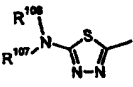
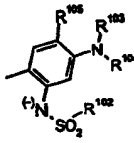
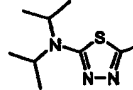

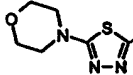
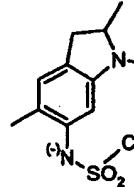
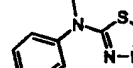
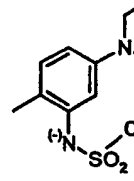
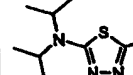
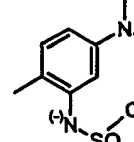
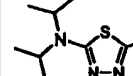
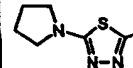
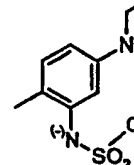
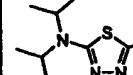
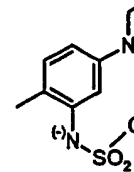
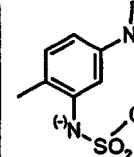


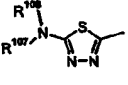
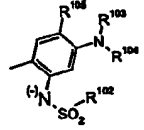
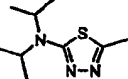
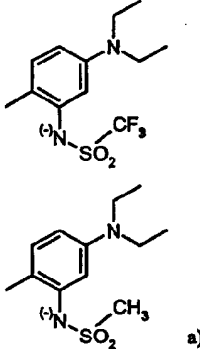
- 10  $\lambda_{\max} = 554\text{nm}$  (二噁烷)  
 溶解度：在 TFP (2, 2, 3, 3-四氟丙醇) 中 >2%  
 玻璃状膜

表 3

实施例			M
54			Ni
55			Co
56			Zn
57			Ni
58			Ni
59			Cu

实施例			M
60			Pd
61			Co
62			Ni
63			Ni
64			Fe
65			Zn
66			Ba

实施例			M
67			Ni
68			Ni
69			Co
70			Ni
71	  a)		Ni
72		  a)	Ni

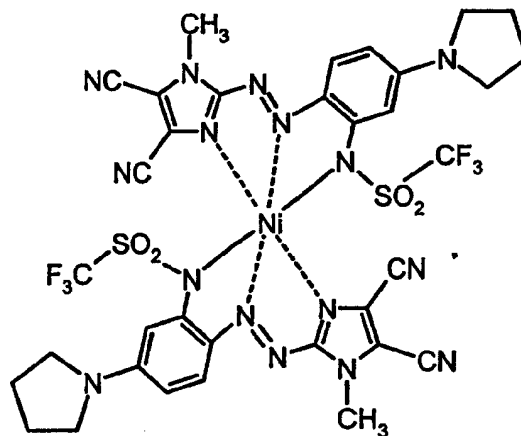
实施例			M
73			Cu

a) 无规混合物

#### 实施例 74

##### 5 制备浓溶液

909 mg 实施例 1 c) 制备的偶氮染料与 11.1 g 2, 2, 3, 3-四氟-丙醇一起置于一个 50°C 的反应器中。加入 249 mg 乙酸镍四水合物，所有组分都进入到溶液中。于 50 °C 1 小时后，混合物冷却至室温。得到 12.1 g 红色溶液，含有 8 重量% 的下式的金属配合物，



10

通过 5 μm, 1.2 μm, 0.45 μm 和 0.2 μm 的滤器 (Sartorius Minisart® 一次使用的滤器) 相进行吸滤。所得溶液在储存时稳定，稀释至需要的浓度后，适合通过旋转涂布来施涂光学数据载体。

实施例 74a

使用 270 mg 乙酰丙酮酸镍代替乙酸镍四水合物时，获得了类似的结果。

实施例 75

- 5 于室温，制备实施例 29 的金属配合物在 2, 2, 3, 3-四氟丙醇中的 3 重量%溶液。通过旋转涂布，将该溶液施涂到预开槽的聚碳酸酯基材上。此预开槽聚碳酸酯基材是通过注塑成形制成为盘形的。盘的尺寸和槽结构对应于通常用于 DVD-R 的那种。具有作为信息载体的染料层的此盘上通过真空沉积涂布 100 nm 的银。随后通过旋
- 10 转涂布施涂 UV-可固化的丙烯酸涂层组合物，然后用 UV 灯固化。此盘用动态书写测试装置进行测试，该装置装在一光学测试仪的工作台上，包括一个产生线性偏振光的二极管( $\lambda = 656\text{nm}$ )，偏振灵敏分光镜， $\lambda/4$  片和可移动悬置的聚光镜，聚光镜的数值孔径  $NA = 0.6$  (执行透镜(actuator lens))。通过上述偏振灵敏分光镜从光束去除从盘的反射层反射的光，这些光通过像散透镜聚焦在四-象限检测器上。
- 15 在线速率  $V = 3.5 \text{ m/s}$  书写功率  $P_{\text{书写}} = 11 \text{ mW}$  条件下，对 11T pit 测出信/噪比  $C/N = 49 \text{ dB}$ 。书写功率按振荡脉冲顺序(参见图 1)施加，以上述书写功率  $P_{\text{书写}}$  和功率  $P_{\text{阅读}} \approx 0.5\text{mW}$  对盘交替辐照。对 11T pit 的书写脉冲顺序包括一个长度  $T_{\text{top}} = 1.5T = 60\text{ns}$  的导引脉冲(lead pulse)，其中， $T = 40 \text{ ns}$  是基准时间)( $11T = 440 \text{ ns}$ )。设置导引脉冲，使它在  $3T$  单位后结束。随后是长度  $T_{\text{sp}} = 30 \text{ ns}$  的八个脉冲，由  $T_{\text{sp}} = 0.75T$  测定时间。因此，时间间隔  $\Delta T = 10\text{ns}$  在各个书写脉冲之间保持自由。11T 长的
- 20 的书写脉冲之后为 11T 长的暂停。该盘以这种振荡脉冲顺序辐照，直到它旋转一层为止。然后，使用阅读功率  $P_{\text{阅读}}$  阅读以这种方式产生的记号，测出上述信/噪比  $C/N$ 。

实施例 76

- 25 使用实施例 1 的金属配合物，重复实施例 75 的过程，测出的信/噪比  $C/N = 50 \text{ dB}$ 。

采用其他上述实施例的金属配合物，获得类似的结果。

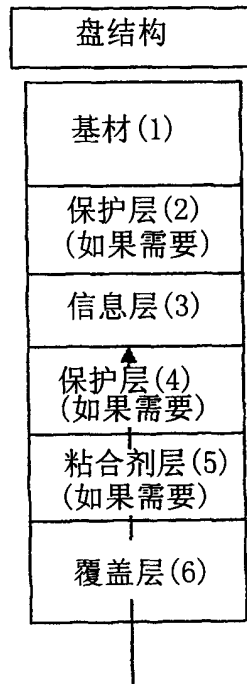


图 1

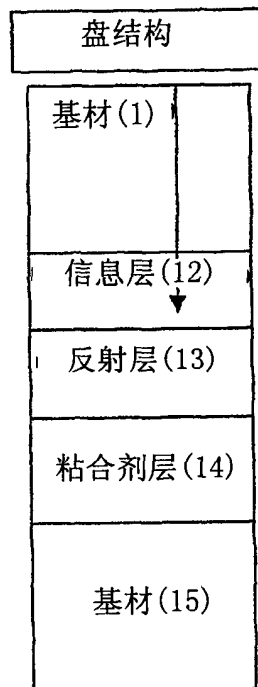


图 2

对11T pit的脉冲顺序  $T = 40 \text{ ns}$ ,  $T_{top} = 60 \text{ ns}$ ,  $T_{mp} = 30 \text{ ns}$ ,  $\Delta T = 10 \text{ ns}$ .

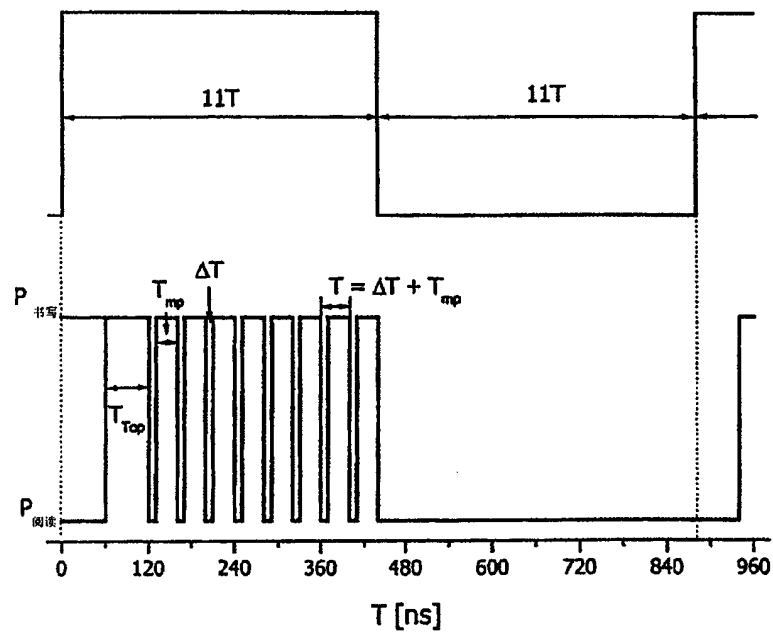


图 3