

發明專利說明書 200523260

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97127463

※申請日期：97.9.10

※IPC 分類：C47B 41/14

一、發明名稱：(中文/英文)

用於光學資料記錄之耐光性花青染料組成物

LIGHTFAST CYANINE DYE COMPOSITIONS FOR OPTICAL DATA
RECORDING

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

克拉瑞國際股份有限公司

CLARIANT INTERNATIONAL LTD

代表人：(中文/英文)

T.卡瓊茲 及 D.杜瓦德/Dr. T. KACHHOLZ & Dr. D. DÜNNWALD

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 CH-4132 姆登士 1 羅特奧斯街 61 號

Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttensz 1, Switzerland

國 籍：(中文/英文)

瑞士/Switzerland

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1.梅特漢斯傑查姆/METZ, HANS-JOACHIM

2.慕拉珍路克/MURA, JEAN-LUC

3. 布朗克卡斯汀/PLÜG, CARSTEN
4. 查勒德卡爾斯/SCHRADER, KLAUS
5. 史特芬帕斯卡/STEFFANUT, PASCAL
6. 溫特馬汀/WINTER, MARTIN

國籍：(中文/英文)

1. 3. 4. 6. 德國/GERMAN
2. 5. 法國/FRENCE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲 2003.09.11 03020681.7

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於改良的染料組成物，其包含至少一種陽離子花青(cyanine)染料和至少一種陰離子光學增光劑，當其被用來做為光學記錄媒體中的光學層時，可提供相當高的耐光度和優異的記錄特性。本發明亦關於一種製備這些染料組成物的方法，以及將其用來做為光學記錄媒體中光學層之用途。

【先前技術】

由於含無機陰離子的陽離子花青染料在光碟片(CD-R)和可記錄數位化多功能光碟(DVD-R)領域具有優異的記錄性質，其已在780和660-635nm的紅光二極體雷射光學儲存領域引起了相當大的注意。如同US 5,976,658中所揭露，由於這些染料優異的光學和熱學性質，使得它們相當適合用於各自的領域。

用於光學記錄媒體之染料的一般要求是強的吸光性、高反射性、高記錄敏感性、低導熱度，以及具有光穩定性和熱穩定性、耐儲存性及無毒性。

在工業的應用上，用於二極體雷射光學儲存領域的有機染料適合用於旋轉塗佈製程中以製備薄膜，亦即，它們必須充分的溶解於一般使用於旋轉塗佈製程的有機溶劑中。

然而，在二極體雷射光學儲存領域中，許多有機染料(例如花青染料)的價值卻相當有限，因為它們對於日光的

穩定性相當低。顯然，陽離子花青染料要比以金屬-偶氮化學和其它為基材的染料為差。因此，在商業系統的工業應用上，需要對於以花青染料為基礎之記錄媒體的耐光性加以重大的改善。

基本上，在先前技藝中曾敘述兩種不同的途徑來達到這個目標：

第一，具有無機抗衡離子的花青染料可與適當的防光化合物結合。US 6,165,580 揭露了花青染料和四苯基苯撐二胺的組合。EP 0 905 202 揭露了其與過渡金屬 1,2-二硫苯酚錯合物之混合物。US 6,306,478 揭露了花青染料與氧抑制劑(quencher)、UV 吸收劑和抗氧化劑的組合。EP 0 837 457 揭露了一種藉由添加鎳-甲贖(formazan)-錯合物的方式來改善耐光性。EP 0 820 257 則是提出一種藉由添加喹啉二甲烷衍生物的方式來改善耐光性。

然而，所有的這些材料皆具有合成上很複雜的缺點。此外，由於染料和防護試劑的穩定性和溶解度不同，在由各種不同溶劑(例如四氟丙醇)中回收以花青染料和這些化合物為基礎的配方時，遭遇到相當多的困難。

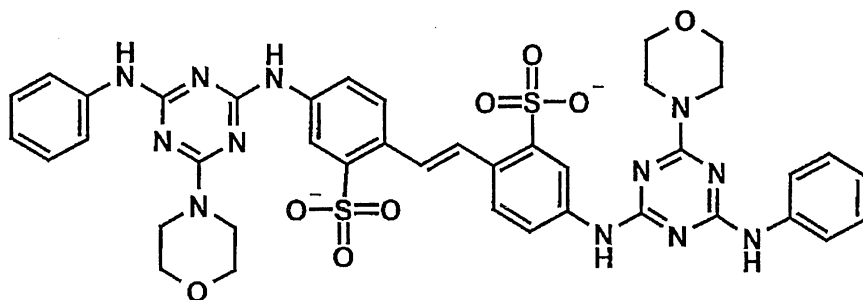
第二，先前技藝中曾提出將花青染料與以四氫喹啉二甲烷結構為基礎之有機抗衡離子予以組合，例如在 EP 1 142 961 和 JP2002178640 中所揭露，以及曾提出花青染料/金屬-偶氮錯合物來改善記錄層的耐光性，如 EP 1 178 083、WO 98/28737 和 EP 1 174 472 中所揭露。

然而，所有這些組合物的合成都很複雜，並且需使用

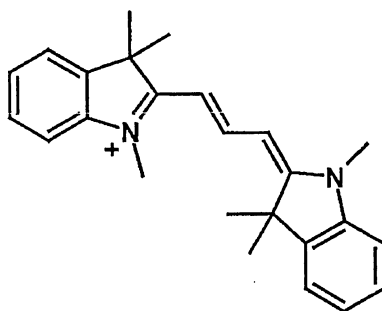
相當昂貴的原料。

DE 100 16 669 中揭露了適合用於波長介於 340-410nm 之間的光學記錄媒體之陽離子光學增光劑，其具有的陽離子係選自由 Na^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 和 $\text{N}(\text{C}_{1-12}\text{烷基})_4^+$ 所構成的組群。因為這些材料在短波長範圍的吸光性，所以並不適用於 DVD-R 記錄媒體。

GB 2 082 195 A 中揭露了有色鹽類和含有該種有色鹽類之光學增光組成物，用來將各種纖維製品、紙張、紙漿、皮革、橡膠、黏著劑和塑膠著色成清楚且明亮的顏色。特別是 GB 2 082 195 A 第 11 和 12 頁中所揭露具有陰離子組份 (5-1)：



和陽離子組份 (5-4)，其為一種非常基本的花青染料結構，



之有色鹽類。

【發明內容】

令人驚訝的，吾人現在發現，將非常特定的花青染料

結構和光學增光劑組合至陽離子/陰離子組成物中，可提供適合用於光學資料記錄的染料。特別是，本發明的組合方式適合用於倍速大於 1x 的光學資料記錄。

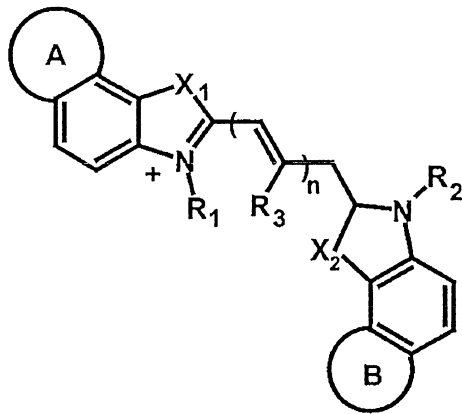
因此，本發明係關於至少一種非常特定之陽離子花青染料與至少一種陽離子光學增光劑的組成物，其可以很容易地取得可用的起始原料，並且在溶解於各種溶劑中之後，也可以很容易地回收。

本發明尚與製備這種染料組成物的方法及其用來做為光學記錄媒體中的光學層之用途有關。特別是，本發明的染料組成物適合用於倍速大於 1x 的光學資料記錄。

具體而言，本發明係關於花青-(苯并)噁唑組合物、花青-苯并[b]呋喃、花青-吡唑啉和花青-二苯乙烯組合物。

在較佳具體實施例中，本發明係關於花青染料/光學增光劑，其適合在雷射波長為 600 到 700nm 範圍內用來做為可一次寫入但多次讀取(WORM)型之光學記錄媒體用的高密度記錄材料。適合的商用雷射波長為，例如，602, 612, 633, 635, 647, 650, 670 或 680nm。半導體雷射，如 GaAsAl、InGaAlP 或 GaAs 雷射二極體具有的波長約為 635, 650 或 658nm。

本發明提供了一種組成物，其包含至少一種如式(I)所示之陽離子花青染料：



其中

A 和 B 彼此之間相互獨立代表一種在兩個吲哚啉部分的 [4,5]、[5,6]或[6,7]位置上連接的苯并環；

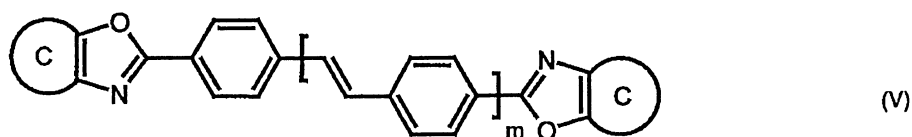
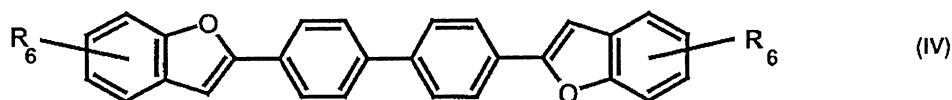
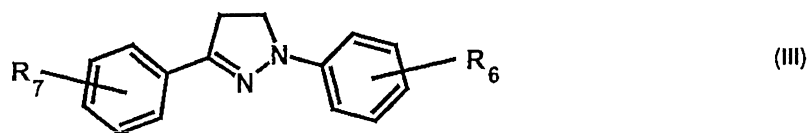
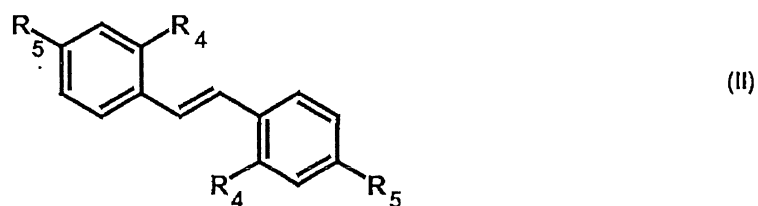
R_1 和 R_2 彼此之間相互獨立代表一個 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 亞烷基、苄基，可選擇經一或多個 C_1-C_8 烷氧羰基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、硝基或二烷基胺基所取代；

R_3 代表一個氫基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 亞烷基、苄基，可選擇經一或多個 C_1-C_8 烷氧羰基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、硝基或二烷基胺基所取代；

X_1 和 X_2 彼此之間相互獨立代表 O、S、 $C(CH_3)_2$ 、 NR' 基，其中 R' 為 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 亞烷基、苄基，可選擇經一或多個 C_1-C_8 烷氧羰基、 C_1-C_8 烷基、 C_1-C_8 烷氧基、硝基或二烷基胺基所取代；以及

n 為 0 或 1；

以及至少一種陰離子光學增光劑，其係依照化學計量比選自由式 (II)、(III)、(IV)或(V)所構成之組群：



其中，

陰離子的總負價數為 2、4 或 6；

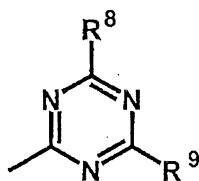
R_4 為氫、含氧基、氧羰基或是氧磺醯基；

R_6 為一個氧磺醯基、氧羰基或是 2-(氧磺醯基)乙基磺醯基；

R_7 為氫或是一或多個 C_1-C_8 烷基或氨基；

R_5 為一個氫； C_1-C_8 烷基； C_1-C_8 烷氧基；2-苯并呋基，其中在苯環上可選擇經一或多個 C_1-C_4 烷基或 C_1-C_4 烷氧基所取代；一個二烷基胺基；一個 2-苯并三氮吡基；一個 2-(4-苯基)三氮吡基，其可被一或多個 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代；或是一個胺基，或

者是其可被下式所示之基團進一步的取代



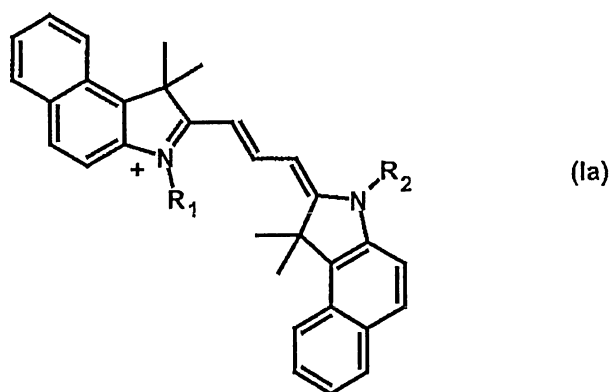
其中

R_8 和 R_9 彼此之間相互獨立代表一個 C_1 - C_4 烷氧基、
N-嗎啉代基、 C_1 - C_4 二烷胺基、二(2-羥乙基)
胺基、(2-羥乙基)胺基或是一個帶有 0-2 個氧
磺醯基的苯基胺基；

C 環 代表一個苯并環或是一個 5-苯基，兩者帶有一
個氧磺醯基、一個氧羰基或者是一個 2-
(氧磺醯基)乙磺醯基；

m 為 0 或 1；

於一較佳具體實施例中，本發明提供了一種組成物，
其中陽離子花青染料如式 (Ia) 所示



其中 R_1 和 R_2 的定義同上。

於更佳之具體實施例中，本發明提供了一種組成物，
其中陽離子花青染料如式 (Ia) 所示，且陰離子光學增光劑為

式 (II) 或 (III) 所示。

這種新的花青染料 / 光學增光劑組成物很容易由易取得的起始原料來製得，並且產率相當高，也不需要發展出新穎的合成方法。這種組合物可取自帶有鹵素，特別是碘化物抗衡離子的花青染料，以及光學增光劑，特別是噁唑、苯并噁唑、苯并 [b] 呋喃、吡唑啉和二苯乙烯的磺酸或羧酸衍生物，其形態為鹼金屬鹽類，特別是鈉鹽。

陽離子花青染料和陰離子的組合可依化學計量比來求得，這表示每一個負價的陰離子須以剛好一個花青染料的陽離子價數來抵銷。陽離子相對於陰離子的較佳比率為 2:1、4:1 和 6:1。

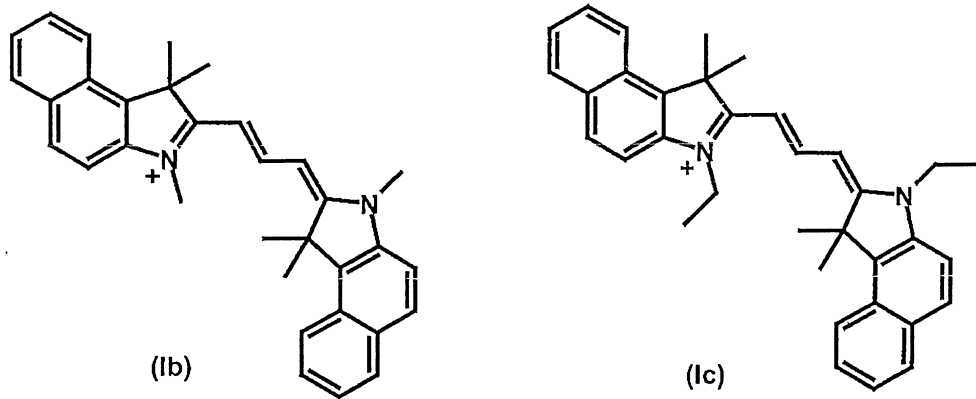
研究的結果發現，式 (I) 之陽離子和式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 之陰離子的化學計量組成物可以藉由將式 (I) 之陽離子的鹵化物 (以碘化物為較佳) 與化學計量數量之式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 陰離子的鹼金屬鹽類 (以鈉鹽為較佳) 反應而製得。說的更明確一點，所得之組成物不含任何其它的鹽類。

此組成物係在一種惰性氣體中製備，如醇類 (以 C_1 - C_4 醇為佳)、乙二醇或是二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮或 N,N'-二甲基亞丙基脲。

或者是，式 (I) 之陽離子和式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 之陰離子的組成物可以藉由將上述的反應試劑在熱溶劑中予以混合，過濾此熱混合物以去除鹼金屬鹵化物，並且在冷卻和沈澱之後將組成物分離出來的方式來製備。較佳進行

分離的方式是將熱的反應混合物倒入水中，濾出沈澱物並且用水加以沖洗，以去除鹼金屬鹵化物。

此方法的優點是原料易於取得且穩定。例如，式 (Ib) 和 (Ic) 的陽離子之碘化物為市售的材料。



如式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 所示陰離子之各種鈉鹽也都是市售材料。

為了用來做為光學記錄媒體的光學層，本發明之組成物係依照以下步驟施用於製程中：

- (a) 提供第一個基材，
- (b) 將本發明的組成物溶解於一種有機溶劑中，以形成一種溶液，
- (c) 將溶液塗佈於第一個基材上；
- (d) 將溶液予以乾燥，以形成一種組成物的染料層（光學層或記錄層）。

以下的步驟是用來完成光學資料儲存媒體的傳統步驟：

- (e) 將一層反射層置於光學層的頂端；
- (f) 將第二層基材置於反射層的頂端。

在步驟 (b) 中，有機溶劑可為 C_{1-8} 醇類、 C_{1-8} 酮類、 C_{1-8}

醚類、鹵烷或是三級醯胺。其中 C_{1-8} 醇類可以是甲醇、乙醇、異丙醇、二丙酮醇(DAA)、2,2,3,3-四氟丙醇、三氯乙醇、2-氯乙醇、八氟戊醇或是六氟丁醇。 C_{1-8} 酮類可為丙酮、甲基異丁酮、甲基乙基酮或 3-羥基-3-甲基-2-丁酮；鹵烷可以是氯仿、二氯甲烷或是 1-氯丁烷；並且三級醯胺可以是二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙醯胺或是 N,N'-二甲基亞丙基脲。

在本發明組成物溶解於上述有機溶劑中之後，就進入步驟(c)，將其藉由噴霧、滾壓、浸漬或者是較佳的旋轉塗佈或相關製程塗佈於第一個基材之上。接著在步驟(d)中，藉由一般的技術將溶劑蒸發，以在第一個基材上形成一層組成物。步驟(e)也是藉由一般的技術來進行，以濺鍍如 Al、Si、Au 或是 Ag(較佳)之類的金屬為佳。在步驟(f)中，藉由一般的技術將另一個基材附著於此基材上，以形成高密度的光學磁片記錄媒體。

事實上，本發明的花青染料/光學增光劑組成物具有光學資料儲存所需的光學特性、在有機溶劑中的優異溶解性、優異的光穩定性及高的分解溫度。

特別是，當本發明之組成物被用來做為光學記錄媒體中的光學層時，可提供高度的耐光性和優異的記錄特性。

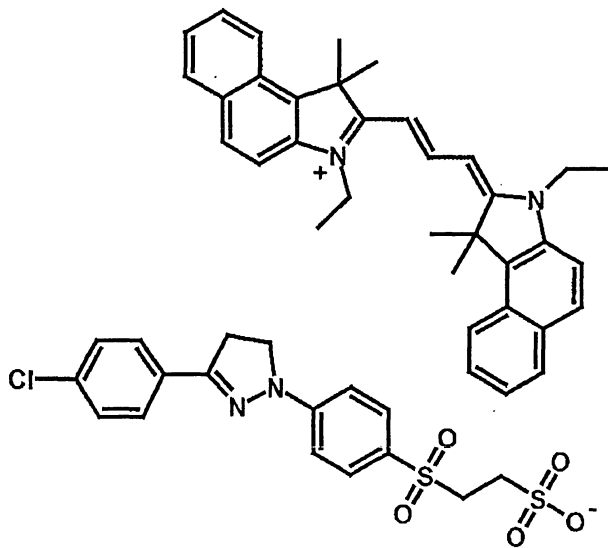
將本發明之組成物與陽離子(I)的無機鹽類相比，其具有更佳的耐光度性，並且，由於它們具有高溫穩定性，所以可以自各種溶劑中回收，而不會在蒸發時被分解。

【實施方式】

實施例

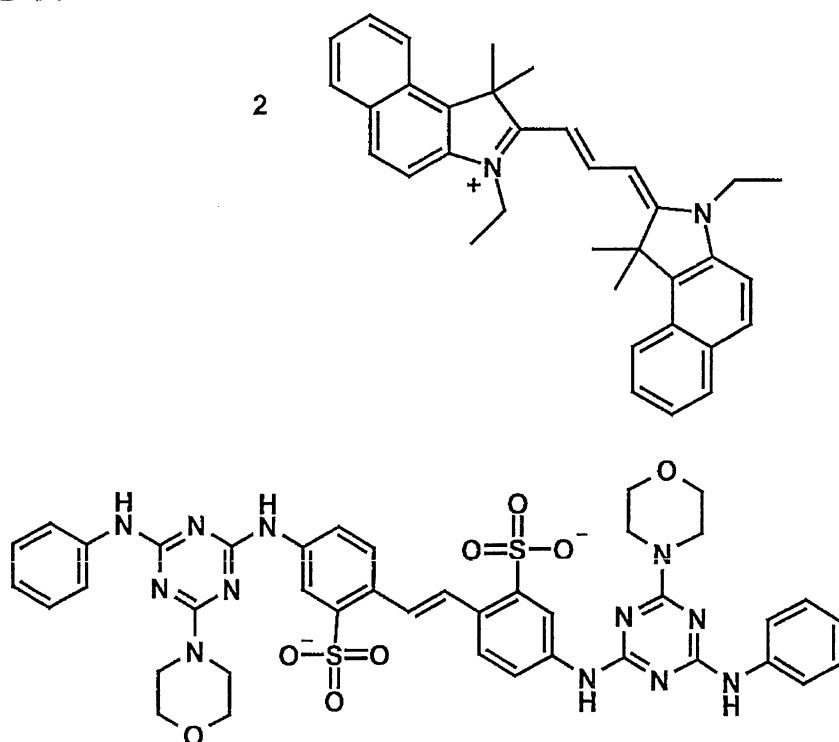
實施例 1-4 係利用有關適當的花青染料與相對應的光學增光劑鹽類在一種有機溶劑中的反應，並依標準的程序來製備。藉由將反應試劑在熱溶劑中混合的方式來製備錯合物。錯合物的分離是藉由下述方式來進行，將熱混合物予以過濾，以去除鹼金屬鹵化物，並且以冷卻的方式進行沈澱，並且再進行過濾；或者是將熱的反應混合物倒入水中，濾出沈澱物並且用水加以沖洗，以去除鹼金屬鹵化物。可以藉由自二甲基甲醯胺中再結晶的方式來純化此花青-光學增光劑錯合物。

實施例 1



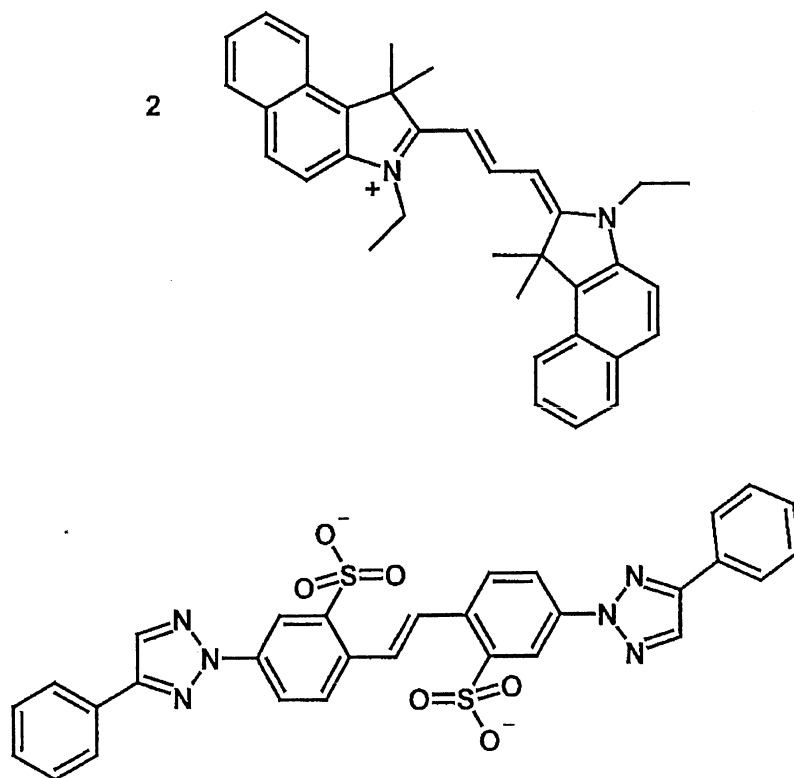
熔點 326℃

實施例 2



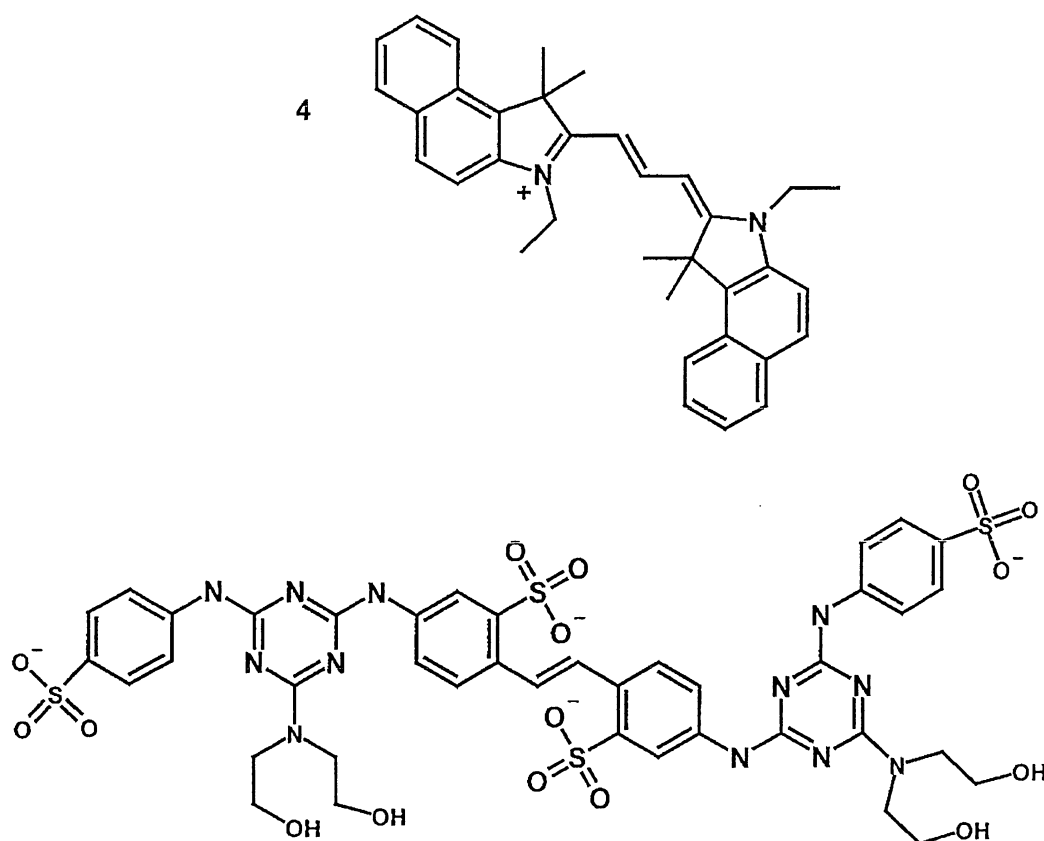
UV-Vis (MeOH) λ : 216 nm, 585 nm; ϵ (λ): 156,9 l/(g*cm), 138,2 l/(g*cm).

實施例 3



UV-Vis (MeOH) λ : 216 nm, 586 nm; ϵ (λ): 161,9 l/(g*cm), 146,2 l/(g*cm).

實施例 4

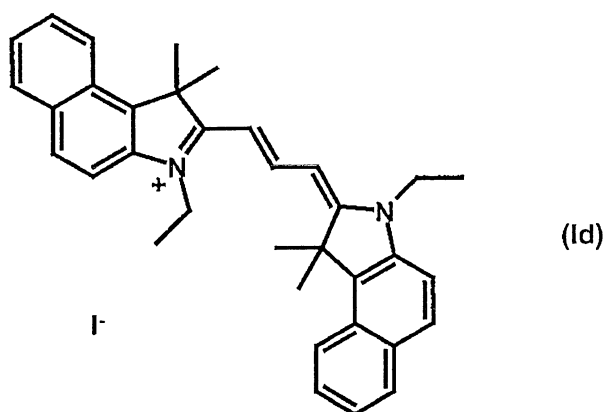


UV-Vis (MeOH) λ : 217 nm, 586 nm; ϵ (λ): 149,3 l/(g*cm), 146,5 l/(g*cm).

比較實施例 1

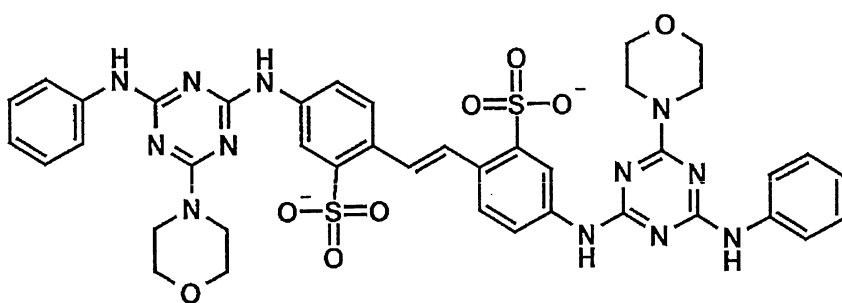
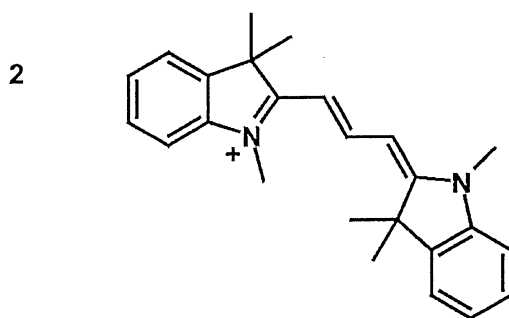
將實施例 1-4 所得之花青染料/光學增光劑錯合物的 0.5% 氯仿溶液以浸漬的方式施用於濾紙上，以進行耐光度測試。將此經塗佈的紙張曝露於氙發射器之下 (300-400 nm, 50 W/m²) 達 15 小時。

為了進行比較，將式 (Id) 所示且以碘化物做為抗衡離子之陽離子花青染料的 0.5% 氯仿溶液以浸漬的方式施用於濾紙上。將此經塗佈的紙張曝露於氙發射器之下 (300-400 nm, 50 W/m²) 達 15 小時。



結果發現，以碘化物做為抗衡離子之陽離子花青染料顯現出強烈的降解作用，但是依實施例 1-4 所製的花青染料/光學增光劑錯合物只會顯現出輕微的降解作用。

比較實施例 2



UV-Vis (MeOH) λ : 216 nm, 544 nm; ϵ (λ): 181,4 l/(g*cm), 81,3 l/(g*cm).

結果發現，具有舊有技藝已知之光學增光劑抗衡離子之陽離子花青染料並不特別適合做為光學記錄之用，因為其 544 nm 的 λ 值與實施例 1-4 所製的花青染料/光學增光劑

錯合物 586nm 的 λ 值相比較為偏低。

依現有的技術觀之，適合用於光學資料記錄之染料組成物的較佳 λ 值係接近或高於 600nm。

【圖式簡單說明】

無

五、中文發明摘要：

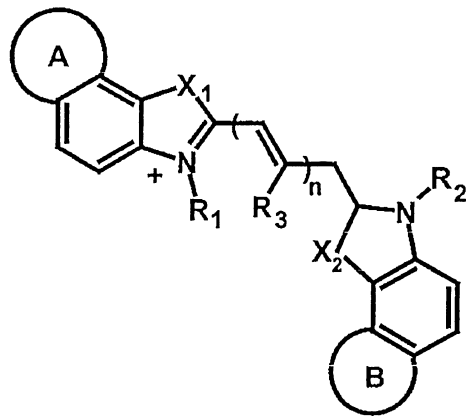
本發明係關於改良的染料組成物，其包含至少一種陽離子花青染料和至少一種陰離子光學增光劑，當其被用來做為光學記錄媒體中的光學層時，可提供相當高的耐光度和優異的記錄特性。本發明亦關於一種製備這些染料組成物的方法，以及將其用來做為光學記錄媒體中光學層之用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to improved dye compositions comprising at least one cationic cyanine dye and at least one anionic optical brightener, which provide for high lightfastness and excellent recording characteristics when used as optical layer in optical recording media. The invention also relates to a process for preparing these dye compositions as well as to their use as optical layer in optical recording media.

十、申請專利範圍：

1. 一種組成物，其包含至少一種如式(I)所示之陽離子花青染料：



其中

A 和 B 彼此之間相互獨立代表一種在兩個吲哚部分
的 [4,5]、[5,6] 或 [6,7] 位置上連接的苯并環；

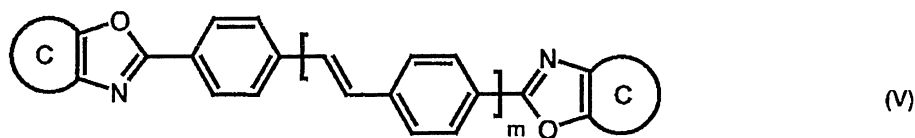
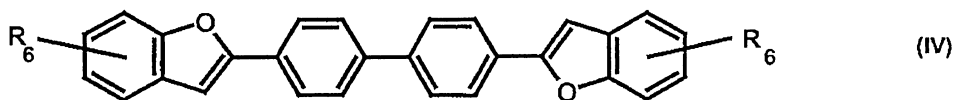
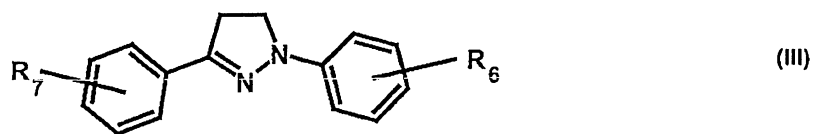
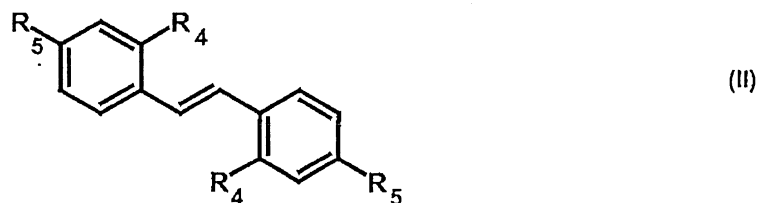
R₁ 和 R₂ 彼此之間相互獨立代表一個 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈
亞烷基、苄基，可選擇經一或多個 C₁-C₈ 烷氧
羰基、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 烷氧基、硝基或二烷
胺基所取代；

R₃ 代表一個氫基、C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 亞烷基、苄
基，可選擇經一或多個 C₁-C₈ 烷氧羰基、C₁-C₈
烷基、C₁-C₈ 烷氧基、硝基或二烷胺基所取代；

X₁ 和 X₂ 彼此之間相互獨立代表 O、S、C(CH₃)₂、NR'₁ 基
，其中 R'₁ 為 C₁-C₈ 烷基、C₁-C₈ 亞烷基、苄基，
可選擇經一或多個 C₁-C₈ 烷氧羰基、C₁-C₈ 烷基
、C₁-C₈ 烷氧基、硝基或二烷胺基所取代；以及

n 為 0 或 1；

以及至少一種陰離子光學增光劑，其係依照化學計量比選自由式(II)、(III)、(IV)或(V)所構成之組群：



其中，

陰離子的總負價數為2、4或6；

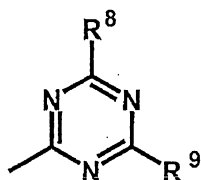
R₄ 為氫、含氧基、氧羰基或是氧磺醯基；

R₆ 為一個氧磺醯基、氧羰基或是2-(氧磺醯基)乙基磺醯基；

R₇ 為氫或是一或多個C₁-C₄烷基或氨基；

R₅ 為一個氫；C₁-C₈烷基；C₁-C₈烷氧基；2-苯并噁基，其中在苯環上可選擇經一或多個C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基所取代；一個二烷胺基；一個2-苯并

三氮吡基；一個 2-(4-苯基)三氮吡基，其可被一或多個 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵基所取代；或是一個胺基，或者是其可被下式所示之基團進一步的取代



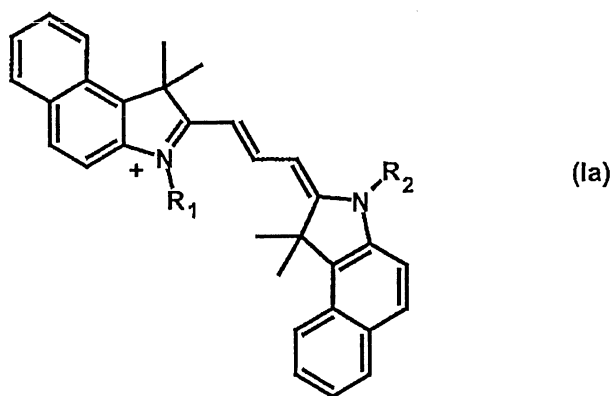
其中

R_8 和 R_9 彼此之間相互獨立代表一個 C_1-C_4 烷氧基、
N-嗎啉代基、 C_1-C_4 二烷基胺基、二(2-羥乙基)胺基、(2-羥乙基)胺基或是一個帶有 0-2 個氧磺醯基的苯基胺基；

C 環 代表一個苯并環或是一個 5-苯基，兩者帶有一個氧磺醯基、一個氧羰基或者是一個 2-(氧磺醯基)乙磺醯基；

m 為 0 或 1。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中陽離子花青染料為式 (Ia) 所示



其中 R_1 和 R_2 的定義同申請專利範圍第 1 項。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，其特徵在於陰離子光學增光劑為式 (II) 或 (III) 所示。
4. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之組成物的方法，其特徵在於以下步驟：
 - (a) 將式 (I) 之陽離子鹵化物與式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 之陰離子的鹼金屬鹽類溶解於一種有機溶劑中，以形成一種溶液，
 - (b) 將鹼金屬鹵化物的沈澱物移除，以及
 - (c) 分離此組成物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於鹵化物為碘化物且鹼金屬鹽類為鈉鹽。
6. 一種如申請專利範圍第 1 項之組成物的用途，其係用來做為光學資料儲存媒體之光學層。
7. 一種如申請專利範圍第 6 項之組成物的用途，其特徵在於光學資料儲存媒體的光學層係依照以下步驟來製造：
 - (a) 提供第一個基材，
 - (b) 將申請專利範圍第 1 項之組成物溶解於一種有機溶劑中，以形成一種溶液，
 - (c) 將此溶液塗佈於第一個基材上；
 - (d) 將此溶液予以乾燥，以形成申請專利範圍第 1 項之組成物的固體層、光學層；配合以下選用的步驟完成光學資料儲存媒體：
 - (e) 將一層反射層置於光學層的頂端；
 - (f) 將第二層基材置於反射層的頂端。

8.如申請專利範圍第 7 項之用途，其中有機溶劑係選自由
甲醇、乙醇、異丙醇、二丙酮醇、2,2,3,3-四氟丙醇、三
氯乙醇、2-氯乙醇、八氟戊醇、六氟丁醇、丙酮、甲基
異丁酮、甲基乙基酮或 3-羥基-3-甲基-2-丁酮。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

