

公 告 本

89.11.28

申請日期	86.10.1
案 號	86114287
類 別	C07B47/04

A4
C4

442542

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種酞花青化合物及其製備方法
	英 文	A phthalocyanine compound and A process for preparing the same
二、發明 創作人	姓 名	海因茲.渥勒伯
	國 籍	瑞 士
	住、居所	瑞士1723瑪里.車薩雷斯
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士4057巴賽爾城,克律貝街141號
	代 表 人 姓 名	(1)恩斯特.阿特黑爾 (2)漢斯-培特.威特林

裝

訂

線

4 4 2 5 4 2

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

瑞士 國 (地區) 申請專利，申請日期：1996.10.03 案號：2404/96 ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(一)

本發明係關於新穎的酞花青或其被 1-1 個甲酯基、羧基、經甲基或羧基經取代之衍生物，有關其於光學記錄介質之記錄層的應用，以及有關一種製備一些該等化合物的新穎方法。

本發明的領域為將資料光學記錄在一次寫入之記錄介質上之領域，資料位元差異在染料於寫入或未寫入之位置的不同光學性質。這種技術通常稱為 WORM (例如 CD-R、SD-R、DVD-R 或 MMCD-R)，在此處採用其縮寫。

吸收近紅外線範圍 (NIR 範圍) 的輻射之染料使用於將記錄資料於 WORM 系統 (一次寫入多次讀取) 為已知一段時間且特別是已由 Emmelius 描述於 *Angewandte Chemie*, 第 11 號, 第 1475-1502 頁 (1989) 者。藉由使用雷射照射該記錄物質經由物理變化 (例如藉由昇華或擴散) 或經由化學變化 (例如光致變色性, 異構化或熱降解作用) 可達成記錄於二元型式之資料所需的吸收改變。

經取代的酞花青為一種用於該 WORM 系統之染料的重要種類, 因為視中央金屬原子而定, 當他們為相當之外部取代時, 他們在 700 奈米到 900 奈米的範圍具有高 NIR 吸收。

最嚴格的要求在欲使用之記錄層上, 例如高折射指數、高最初反射率、在固態之窄吸收帶、在不同脈衝期間之寫入寬度的均一性、在白天對光和在與對強雷射輻射 (寫入) 高敏感性偶合之弱雷射輻射下 (讀取) 的高安定性、低雜訊、高解析度和最重要地, 在涵蓋最適寫入性能之所需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家
訂

五、發明說明(2)

要值的凹痕之非常小統計起伏(sitter)。

如記錄層正常從溶液塗敷時，典型地藉由旋轉塗佈，該等染料必須有效快速溶解在習知溶劑中，其特別描述在 EP 511 598：

烷氧基-多取代和鹵化之酞花青可從 EP 373 343和 EP 513 370 知道。然而，該等化合物不能單一使用而只能使用於許多異構物的混合物之形式。具有改良之足夠溶解度之類似異構物混合物可從 EP 703 280知道。

另一方面，EP 712 904揭示被磷基取代的酞花青，其具有低降解溫度，於780 奈米較窄的吸收帶和高度折射指數及寫入和未寫入位置之間的良好對比：

然而，已知具有快速溶解的酞花青之記錄層具有僅至令人不滿意的程度的所需性質，特別是該光學解析度時常不是令人十分滿意的；而且，該等最好的產物為貴金屬酞花青，其之高材料成本不符合可丟入廢物內之便宜的大量產物之要求：

而且，當該等已知的溶解產物為屬佔性之複雜異構物混合物時，使用品質控制用之極端精細的分析學是絕對必要的：

使用特殊酞花青衍生物當做記錄層，令人驚訝地其可能提供一種光學記錄介質，其性質驚異地好於目前已知的記錄介質之性質。除此之外，本發明的酞花青衍生物可容易地分析且不需要選擇貴金屬當做中央金屬原子。

五、發明說明 (7)

在其觀點的其中一個，本發明係有該配青或其二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或經基金屬的金屬錯合物，其包含至少一個連接在外部碳主鏈上之未經取代或經取代之甲酯基、羧基、經甲基或羧基。

二價氧金屬、鹵素金屬或經基金屬可額外配位至一個中性分子，和二價金屬原子可額外配位到一個或二個中性分子，該中性分子可彼此無關或有關，其中性分子包含至少一個選自由N、O和S所組成之族群的雜原子。

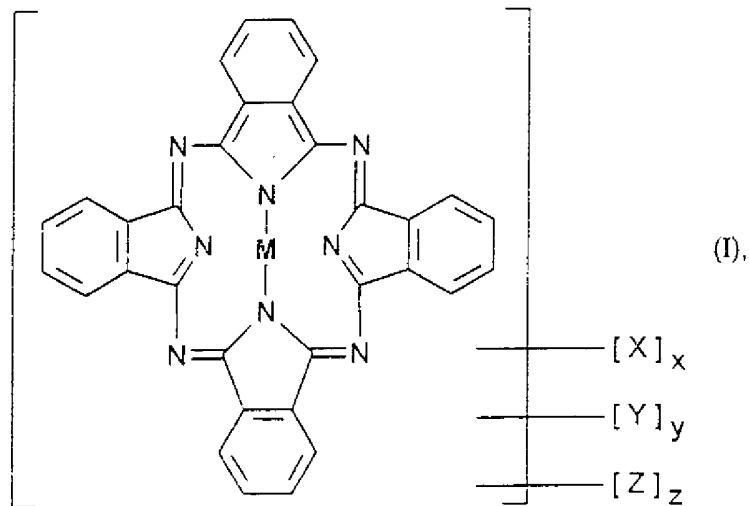
二價金屬為，例如，Cu(II)、Zn(II)、Fe(II)、Ni(II)、Ru(II)、Rh(II)、Pd(II)、Pt(II)、Mn(II)、Mg(II)、Be(II)、Ca(II)、Ba(II)、Cd(II)、Hg(II)、Sn(II)、Co(II)或Pb(II)。二價氧金屬是，例如，V(IV)O、Mn(IV)O、Zr(IV)O或Ti(IV)O。二價鹵金屬為，例如，Fe(III)Cl、In(III)Cl或Ce(III)Cl。二價經基金屬為，例如，Al(III)(OH)₃、Cr(III)OH、Bi(III)OH或Zr(IV)(OH)₂。

該等連接至外部碳主鏈之基可為-CHO、-CO-KWradical、-CH₂OH或-COOH或可藉由本身已知的方法從-CHO、-CO-KWradical、-CH₂OH或-COOH製備的未經取代或經取代之甲酯基、經甲基或羧基。經取代甲酯基或羧基典型地為他們的縮醛、酐或胺。經取代之經甲基基團典型為-CH₂-OOC-KWradical或-CH₂-O-KWradical。經取代之羧基典型為酯類或硫酯類，例如-OOC-KWradical或-COS-KWradical。各KWradical為任何飽和，不飽和或芳族未經取代或經取

五、發明說明 (4)

代烴之烴基，例如 $C_1 - C_2$ 烷基、 $C_1 - C_2$ 環烷基、 $C_1 - C_2$ 烯基、 $C_1 - C_2$ 環烯基、 $C_1 - C_2$ 炔基、 $C_1 - C_2$ 環炔基、 $C_3 - C_4$ 芳香基或 $C_7 - C_8$ 芳烷基；

較佳化合物為式 I 之化合物



其中

M 為二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或羥基金屬，或 2 個氮原子，

X 為鹵素，或在苯基環上毗鄰位置的 2 個 X 一起形成 $-C=C-$ 橋所以獲得另一個苯基環，

Y 為 $-OR_1$ 、 $-OOC-R_2$ 、 $-NHR_1$ 、 $-N(R_1)R_2$ 或 $-SR_1$ ，

Z 為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、 $-C$

$H=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$ 、

五、發明說明 (5)

$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{R}_3$ 、 $-\text{COR}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOR}_3$ ，

x 為 0 或 1 到 8 之數目，

y 視 z 而定為 z 到 4 的數目，和

z 為 1 到 4 的數目，

其中 R_1 到 R_5 分別為未經取代或經鹵素、經基、 C_1-C_2 。烷基、 C_1-C_2 。烷氧基、 C_1-C_2 。烷胺基或 C_2-C_2 。二烷胺基取代且其可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}$ 或 $-\text{NR}_5$ -打斷的 C_1-C_2 。烷基； C_1-C_2 。環烷基、 C_1-C_2 。烯基、 C_1-C_2 。環烯基、 C_1-C_2 。炔基、 C_1-C_2 。環炔基、 C_6-C_1 。芳基或 C_7-C_1 。芳烷基、或 R_1 和 R_2 一起為未經取代或經由氨基、經基或 C_1-C_2 。羧基取代且其可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}$ -或 $-\text{NR}_5$ -打斷的 C_2-C_2 。烷撐基，

或 R_3 和 R_4 一起為未經取代或經鹵素、經基、 C_1-C_2 。烷氧基、 C_1-C_2 。烷胺基或 C_2-C_2 。二烷胺基取代之 C_2-C_2 。烷撐基，及

R_6 為 C_1-C_2 。烷基、 C_1-C_2 。環烷基、 C_1-C_2 。烯基、 C_1-C_2 。環烯基、 C_1-C_2 。炔基、 C_1-C_2 。環炔基、 C_6-C_1 。芳基或 C_7-C_1 。芳烷基，

和其中二價氧金屬、鹵素金屬或經基金屬可額外配位至一個中性分子，和二價金屬原子可額外配位至一個或二個中性分子（其彼此有關或無關），其中性分子包含至少一個選自由 N、O 和 S 之所組成之族群的雜原子：

烷基、烯基或炔基，例如 C_1-C_2 。烷基、 C_2-C_2 。

五、發明說明(七)

烯基或 $C_2 - C_2$ 。炔基，可為直鏈、支鏈、單環或多環。因此， $C_1 - C_3$ 烷基典型為甲基、乙基、正-丙烷基、異丙基、正丁基、二級丁基、異丁基、三級丁基、環丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、環戊基、正己基、環己基和除此之外， $C_1 - C_{22}$ 。烷基典型為正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基、2-乙基己基、壬基、正甲基環己基、癸基、薄荷基、萸基、冰片基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、十二碳基、十四碳基、十六碳基、十八碳基或二十碳基。

$C_2 - C_{22}$ 。烯基為單一或多元不飽和 $C_2 - C_{22}$ 。烷基，其中二個或以上的雙鍵可被隔離或共軛，典型為乙烯基、丙烯基、2-丙烯-2-基、2-丁烯-1-基、3-丁烯-1-基、1,3-丁二烯-2-基、2-環丁烯-1-基、2-戊烯-1-基、3-戊烯-2-基、2-甲基-1-丁烯-3-基、2-甲基-3-丁烯-2-基、3-甲基-2-丁烯-1-基、1,4-戊二烯-3-基、2-環戊烯-1-基、2-環己烯-1-基、3-環己烯-1-基、2,4-環己二烯-1-基、1-對-薄荷烯基-8-基、4(10)-萸烯-10-基、2-降冰片烯-1-基、2,5-降冰片二烯-1-基、7,7-二甲基-2,4-降冰片烯-3-基或己烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十二烯基、十四烯基、十六烯基、十八烯基、二十烯基、二十一碳烯基、二十二烯基、二十四碳烯基、己二烯基、辛二烯基、壬二烯基、癸二烯基、十二碳二烯基、十四碳二烯基、十六碳二烯基、十八碳二烯基或二十碳二烯基的不同異構物。

五、發明說明(7)

$C_2 - C_{20}$ 炔基為或二倍單-或多飽 $C_2 - C_{20}$ 烷基和 $C_2 - C_{20}$ 烯基-及其中三鍵可被隔離或可彼此或與雙鍵共軛，典型為1-丙炔-3-基、1-丁炔-1-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,1-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-炔-6-基、順式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或1-二十-20-基。

$C_7 - C_{12}$ 芳烷基典型為苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苄乙基、9-萘基、 α, α -二甲苄基、 ω -苄丁基、 ω -苄辛基、 ω -苄十二烷基或3-甲基-5-(1',1',3',3'-四甲基)丁苄基。除此之外， $C_7 - C_{24}$ 芳烷基典型地也可為2,4,6-三-三級丁苄基或1-(3,5-二苄苯基)-3-甲基-2-丙基。如果 $C_7 - C_{12}$ 芳烷基為經取代，則芳烷基之烷基和芳基部分可為經取代，後者之變化為較佳者。

$C_6 - C_{12}$ 芳基典型為苯基、萘基、聯苯基、2-萘基、菲基、蒽基或聯三苯基。

$C_1 - C_{20}$ 烷胺基為 $-NH-C_1 - C_{20}$ 烷基，典型為甲胺基、乙胺基、丙胺基、己胺基或辛胺基。 $C_2 - C_{20}$ 二烷

胺基為 $-N \begin{array}{l} \diagup \text{烷基}_1 \\ \diagdown \text{烷基}_2 \end{array}$ ，其中在兩個烷基中的碳原子的總數為

2到20，例如二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、甲基己基胺基、乙基己基胺基、辛基十二烷基胺基或乙

五、發明說明(3)

基十八烷基胺基：

鹵素為氯、溴、氟或碘：

配位中性分子可為適合於過渡金屬的習知配位子，例如水、胺、氨、脒、三乙胺、一氧化碳、一氧化氮、丙酮或雜芳族化合物，例如吡啶、喹啉、呋喃、吡咯、噻吩或甲基咪唑。

M 較佳為 H_2 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Pd(II)$ 、 $Pt(II)$ 、 $Mn(II)$ 或 $Co(II)$ ，特佳為 H_2 、 $Cu(II)$ 、 $Zn(II)$ 或 $Pd(II)$ ，極特佳為 $Cu(II)$ 。

X 較佳為氯或溴，特佳為溴：

Y 較佳為 $-OR_1$ 或 $-OOC-R_2$ ，特佳為 $-OR_1$ ：

Z 較佳為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，特佳為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OOC-R_3$ 或 $-CO-R_3$ ：

x 較佳為 0 或 1 到 8 之數目，特佳為 0 或 2 到 4 之數目。

y 較佳為 2、3 或 4，特佳為 4：

z 較佳為 1 或 2，特佳為 1。

R_1 較佳為可被 $-O-$ 打斷的未經取代之 C_4-C_8 烷基，特佳為二級未經取代之 C_4-C_8 烷基，其分支數次。

R_2 較佳可被 $-O-$ 打斷的未經取代之 C_1-C_8 烷基，特佳為未經取代之 C_1-C_3 烷基。

如果 R_1 和 R_2 一起形成一基，則此基較佳為 C_4-C_8 。

五、發明說明(9)

烷撐基，其為未經取代或經氧基、經基或 $C_1 - C_2$ 烷基取代，其可被 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR-$ 打斷，特佳為 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2 O(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2 N(CH_3)(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2 NH(CH_2)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2 CH_2 COCH_2 C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2 CH_2 CH(OH)CH_2 C(CH_3)_2-$ ，或 $-C(CH_3)_2 CH_2 CH(OCOCH_3)CH_2 C(CH_3)_2-$ ，及最佳為 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 或 $-(CH_2)_2 O(CH_2)_2-$ 。

R_3 較佳為可被 $-O-$ 打斷之未經取代之 $C_1 - C_4$ 烷基，特佳為甲基、乙基或 3-氧基-1-戊基。

R_4 較佳為可被 $-O-$ 打斷之未經取代之 $C_1 - C_4$ 烷基，特佳為甲基、乙基或 3-氧基-1-戊基。

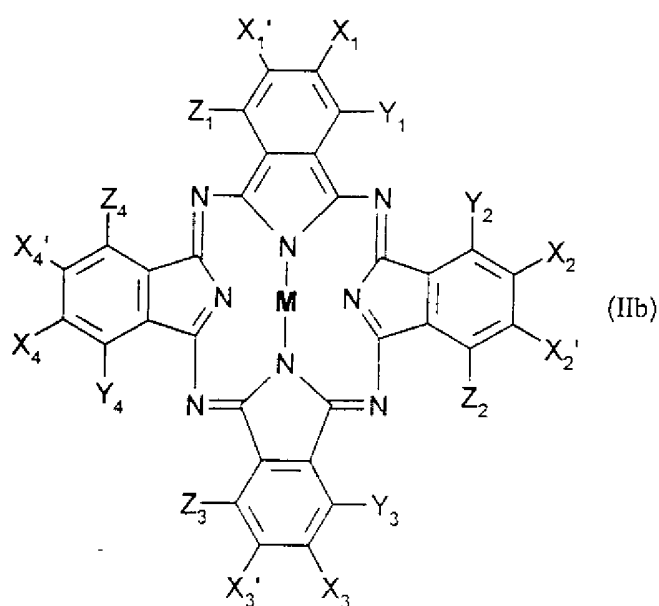
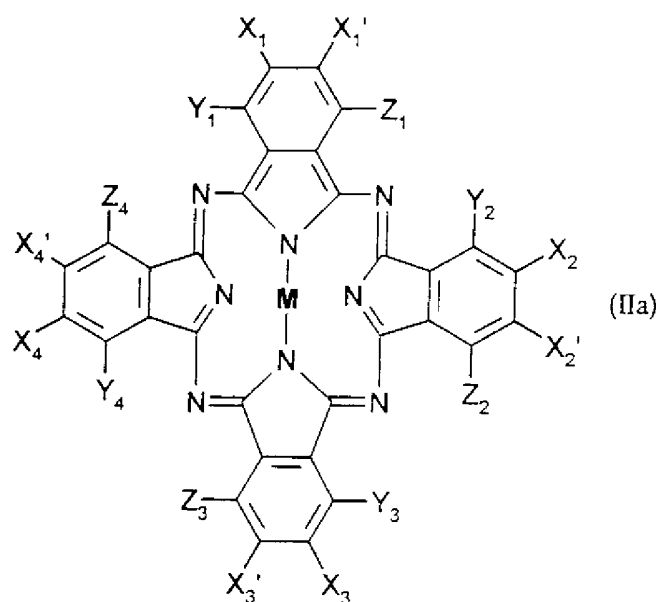
如果 R_3 和 R_4 一起形成一基，則此基較佳為未經取代或經經基或 $C_1 - C_2$ 烷氧基取代之 $C_2 - C_2$ 烷撐基，特佳為 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2 CH(CH_2 OH)-$ 。

R_5 較佳為三級 $C_4 - C_{12}$ 烷基或為未經取代或經鹵素、經基、 $C_1 - C_2$ 烷氧基、 $C_1 - C_2$ 烷胺基或 $C_1 - C_2$ 二烷胺基取代的苯基。

R_6 較佳為 $C_1 - C_4$ 烷基，特佳為甲基或乙基。

特佳化合物為該等式 IIa、IIb、IIc 或 IId 者，

五、發明說明 (10)

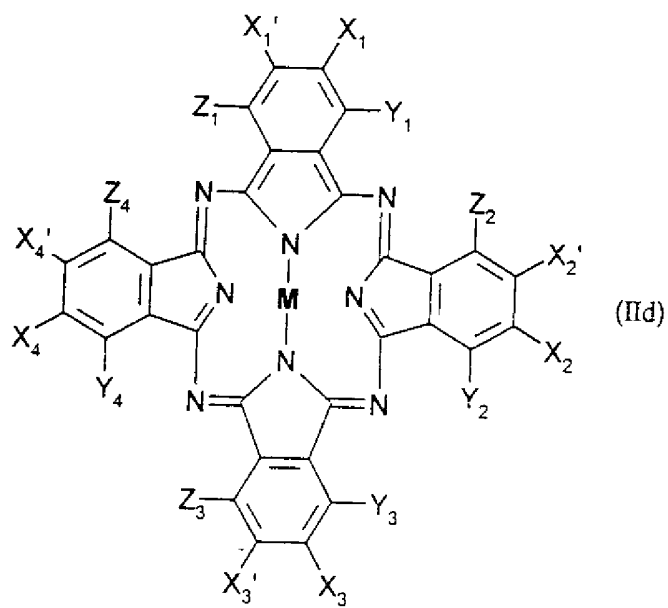
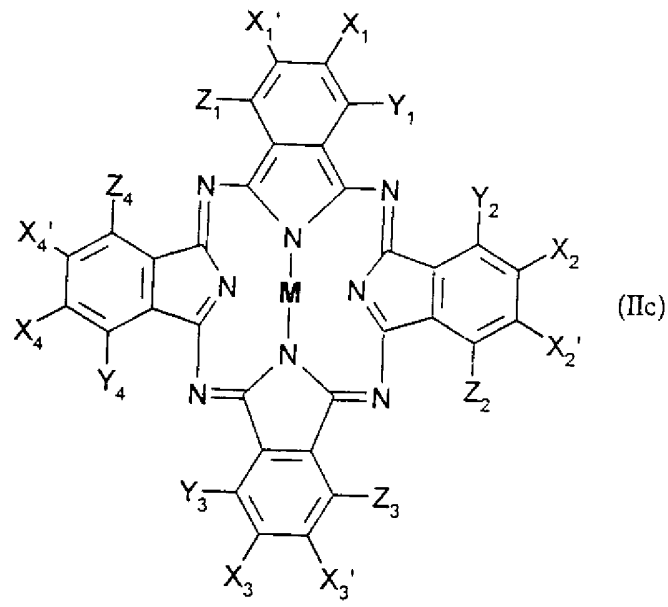


(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (11)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明 (17)

或二個或以上選自式選擇 IIa、IIb、IIc和 IId 的化合物之化合物的混合物

其中

M 為二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或經基金屬、或 2 個氫原子、

X₁ 到 X₄ 和 X₁' 到 X₄' 分別為氫或鹵素、

Y₁ 到 Y₄ 分別為氫或 -OR₁、

Z₁ 為 -CHO、-CH(OR₃)OR₄、-CH=N-OH、-CH=N-OR₃、
-CH=N-NHR₅、-CH=N-N(R₃)R₅、-CH₂OH、-CH₂OR₃
、-CH₂OOC-R₃、-CO-R₃、-COOH 或 -COOR₃、和

Z₂ 到 Z₄ 分別為氫或基 Z₁、

但其條件為該等不為氫之取代基 Y₁ 到 Y₄ 的數目為至少等於該等不為氫之取代基 Z₁ 到 Z₄ 的數目、

和其中 R₁ 到 R₅ 如式 I 中所定義、和二價氧金屬、鹵素金屬或經基金屬可額外配位到一個中性分子、及二價金屬原子可額外配位到一個或二個中性分子、該中性分子可彼此無關或有關、其中性分子包含至少一個選自由 N、O 和 S 所組成之族群的雜原子。

特佳為相當於式 IIa、IIb、IIc 及 IId 的化合物之 2 到 3 個異構化合物的混合物。

帶有 -CHO、-CH₂OH 或 -COOH 基之新類花青甙可由一般類似於本身為已知的方法、特別是其描述於 Nouveau Journal de Chimie, 6, 653-8(1982), Tetrahedron 30/41

五、發明說明(13)

· 555-3 (1989) · J. Am. Chem. Soc. 112 · 9640-1 (1990) · EP 373 643 · 和 EP 492 508 之方法製備。該等反應例如從一個或幾個取代的詠二腈或二亞胺基異二氫氫離節開始，其中至少一個被 $-CH_3$ 、 $-CH_2-OH$ 、 $-COOH$ 取代或藉由其衍生物而進行。視離析物和反應條件而定，獲得純化合物或產物混合物，藉由習知分離方法（例如色層分析法）從其可單離出所要的化合物。在他們縮合到詠青素之前或之後，該 $-CH_3$ 、 $-CH_2-OH$ 和 $-COOH$ 基可藉由已知的方法還原或氧化而彼此轉換或可為經取代。然而，這些方法的缺點為他們之通常令人不滿意的產率和非常不易獲得僅具有很少成分之良好定義的產物。

帶有 $-CH_3$ 、 $-CH_2-OH$ 或 $-COOH$ 基之新穎詠花青因此較佳藉由下述之新穎合成方法製備，其，非常令人驚訝地，以具有良好選擇性之顯著好產率產生根據本發明較佳的詠花青。就小量的成分而論，這些產物在習知旋轉塗布溶劑中具有一令人驚訝地的良好溶解度。

原則上，一個或幾個甲醯基被引入經取代的詠花青中，其甲醯基後來可藉由已知方法氧化或還原轉換成羧甲基或胺基以及轉換成其他衍生物。

詠花青的甲醯化作用為新穎的。此理由為大部分已知的詠花青（例如未經取代或氯化之銅詠花青）之甲醯化作用正常完全沒有或只有痕量之不能單離的甲醯基化產物。

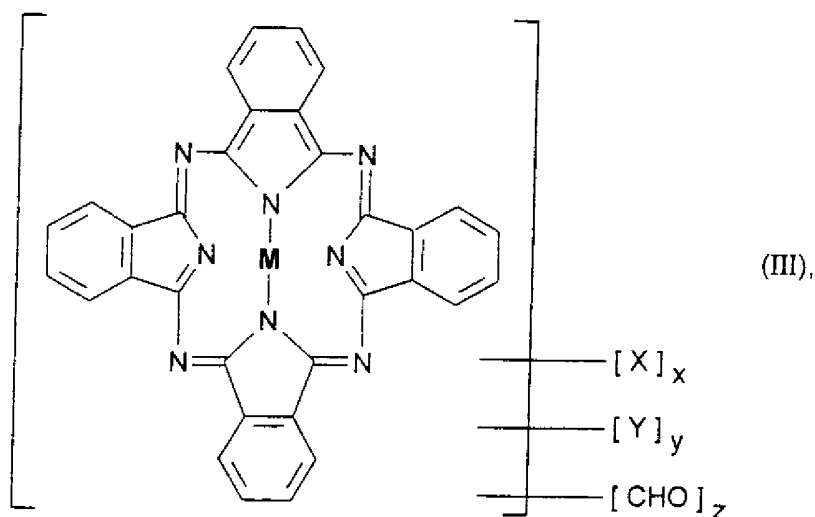
甲醯基原則上可藉由很多可發現的不同合成方法特別

五、發明說明 (14)

是已知的大綱“有機合成方法之大綱”(I.F. Harrison + Sn. Harrison, 約翰維斯父子公司)。這些方法的其中一個為使用二甲基甲酰胺和磷鎢氮之芳族化合物的甲鎢化作用, 其亦已知為 Vilsmeier 反應。根據 Tetrahedron 27, 3323-33 (1971), 在 3-甲基吡喃的情況中此反應產生二個於 12:1 之比例的同分異構物之混合物。

非常令人驚訝地, 頃發現在某經取代的吡喃青進行 Vilsmeier 反應具有良好選擇性且提供優異的產率。該等產物可容易單離成用於光學記錄介質之足夠純態。

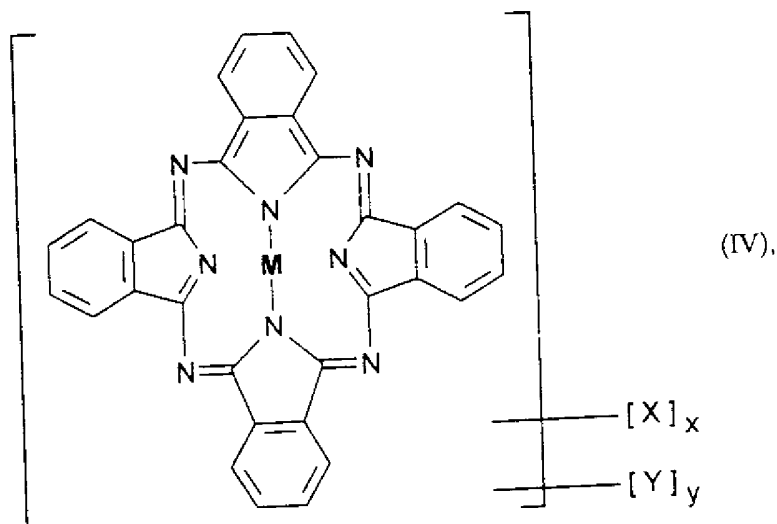
因此, 本發明也有關一種製備式 III 化合物之方法



其中 M、X、Y、x、y 和 z 如式 I 中所定義,

藉由反應 1 摩爾之式 IV 化合物

五、發明說明(6)



其中 M、X、Y、x 和 y 如式 III 中所定義，

與各 z 摩爾之二甲基甲鹽胺和磷鹽氮。

同時式 III 化合物較佳也相當於式 IIa、IIb、IIc 或 IId，基 X 和 Y 的定義、數目和位置在 IV 到 III 中之反應中保持不變。

在這個方法中所使用的式 IV 之離析物為已知物質，例如其可藉由根據或類似於該等在 Nouveau Journal de Chimie, 6, 653-8(1982), Tetrahedron Letter 30/41, 555-8(1989), J. Am. Chem. Soc. 112, 9640-1(1990), EP 373 643, EP 492 508 或 EP 703 281 所述之方法製備。

此反應能可諸熟該技藝已知用於芳族化合物之 Vilsmeier 反應且特別是描述在 Houben-Weyl, 第 7/1 卷, 16-44 (1954) 和 E3, 3-115(1983)[Georg Thieme Verlag] 的條件下進行。其較佳進行於惰性溶劑和在惰性氣體下，典型地

五、發明說明 (16)

在芳族溶劑中，較佳在氮氣下氯苯中。其較佳首先在惰性氣體下反應等其耳數量之二甲基甲鹽胺和碘鹽氣，然後加入溶解在惰性溶劑中的欲甲鹽基化之詠花青，然後升高溫度：在第一個反應步驟中，溫度較佳於 -100 到 50°C 之範圍，特佳 -30 到 25°C ，和在最後反應步驟中溫度較佳升高到 0 到 150°C ，特佳為 50 到 100°C ：

鹽化的詠花青染料亦藉由本身已知的方法製備：較佳使用一般已知方法之夫里得－夸夫特鹽化作用。該鹽化作用可在類似於描述在 JP 02/92963 之禁氫類的鹽化作用的夫里得－夸夫特條件下進行：令人驚訝地，頃發現新穎詠花青的夫里得－夸夫特鹽化作用有利地選擇性進行：

使用新穎詠花青可具有如用於光學記錄介質之染料的優異結果：

因此，本發明也有關一種光學記錄介質，包含底材、記錄層和反射或部份反射層，該錄音層包含新穎的詠花青：當然本發明之光學記錄介質也可包含超過一個記錄層及超過一個反射或部份反射（半透明的）層：

當做該層塗敷至其上之撐體的底材方便為半透明的（ $T \geq 10\%$ ）或較佳為透明的（ $T \geq 90\%$ ）：撐體可具有 0.01 到 10 毫米的厚度，較佳為 0.1 到 5 毫米：

記錄層較佳排列在透明底材和反射層之間：記錄層厚度為 10 到 1000 奈米，較佳 50 到 500 奈米，特佳約 100 奈米，例如 80 到 150 奈米。記錄層之吸收於吸收最大值典型為 0.1

五、發明說明(7)

到1.5。極特佳地，層厚度藉由已知方法選擇，現在讀取波長之寫入或未寫入的個別折射指數而定，以致於在未寫狀態中有結構性干擾和在寫入狀態中有毀滅性干擾，或反之亦然。

反射層，其可為10到150奈米厚，較佳具有一與低透明($T \leq 10\%$)偶合之高反射率($R \geq 70\%$)。

最高之層視層結構，例如反射層或記錄層，方便地額外提供一保護層，其可具有0.1到1000 μm 的厚度，較佳0.1到50 μm 和特較佳為0.5到15 μm 。此保護層(如果需要的話)也作為用於塗敷於其上之第二底材層黏附促進劑，其較佳為0.1到5毫米厚且由與撐體底材相同物質所組成。

全體記錄介質的反射率較佳為至少45%，特佳為至少60%。

使用本發明染料得到有利地均質、無定形和低散射記錄層，其吸收邊緣在固相是陡峭的。進一步優點為在白天和低密度雷射輻射下對光之高安定性和同時在高密度雷射輻射下之高敏感性、均勻寫入寬度、良好的熱安定性和儲存安定性和特別是高光學解析度和非常小的起伏。

適當底材的實例為玻璃、礦物、陶瓷和熱固性或熱塑塑膠。較佳撐體為玻璃和同元或共聚合塑膠；適當塑膠的實例為熱塑性聚碳酸酯、聚醯胺類、聚酯類、聚丙烯酸酯類和聚甲基丙烯酸酯類、聚胺基甲酸酯類、聚烯烴類、聚氣乙烯、聚偏二氟乙烯、聚醯亞胺類、熱塑性聚酯類和環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

氧樹脂類。底材可為以純態形式或者也可包含習知的添加劑，例如 UV 吸收劑或染料，如特別在 JP 04/167 233 所建議之當做記錄層之光保護。在後者的情形中可方便地將染料加至撐體底材中以具有向短波長移動至少 10 奈米，較佳至少 20 奈米的吸收最大值，相對於記錄層之染料。

底材有利地在至少 600 到 830 奈米範圍的部分為透明的，所以其可透過至少 90% 的寫入或讀出波長之入射光。在塗佈底材側較佳具有一種具有 50 到 500 奈米的槽深，0.2 到 $0.8 \mu m$ 的槽寬和 0.4 到 $1.6 \mu m$ 的在 2 個相鄰的轉彎之間半徑距離的螺旋形的引導凹槽，特佳具有 100 到 300 奈米的槽深和 $0.3 \mu m$ 到 $0.6 \mu m$ 的槽寬。

代替底材，該記錄層它本身可具有引導凹槽，如（特別是）EP 332 531 所述。

記錄層可獨佔地或基本上由一個或以上之新穎酞花青所組成。然而，為了要進一步地增加安定性，如果需要的話其亦可能加入習知數量的已知安定劑，例如描述於 JP 04/025 493 之當做光安定劑的鎳 dithiolate。如果需要話，亦可能加入額外之染料，雖然該染料的數量方便為不大於 50 重量%，較佳不大於 10 重量%，以記錄層為基準。因為新穎記錄介質的優點是基於新穎酞花青，所以視需要選擇加入之染料具有相對於新穎酞花青之向短波長移動之吸收最大值是有利，和加入之染料的數量保持於致使後者在 600 到 830 奈米範圍記錄層之全部吸收的比例為不大於 20%

五、發明說明 (19)

，較佳不大於10%。然而，特佳沒有加入額外的染料。

一種用於反射層的特別適合之反射物質包含使用於之記錄和再現的雷射輻射之良好反射鏡之金屬，例如化學元素週期表之第三、第四和第五主族和亞族。特別適合的金屬為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和鑷系金屬Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu，以及其合金。為了高反射率和製備之容易性，特佳給予鋁、銀、銅、金或其合金的反射層。

用於保護層的適當物質特優為塑膠，其直接地或使用黏附層的援助而塗敷至撐體或最高層。精確選擇具有良好表面性質之機械和熱安定的塑膠，其可額外地修正，例如寫上。該等塑膠可為熱固性塑膠或熱塑塑膠。較佳給予輻射可硬化（例如使用UV輻射）之保護層，其特別可容易和經濟地製造。大量的輻射可硬化之材物質為已知，輻射可硬化之單體和寡聚物的實例為丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯或二醇、三醇和四醇類、在至少二個對胺基之鄰位具有C₁-C₄烷基的芳族四羧酸和芳族二胺的聚鹽亞胺，和包含二烷基（例如二甲基順丁烯二鹽亞胺基）之寡聚物。

新穎記錄介質也可特徵化具有多數（例如二個）記錄層之額外層，例如干擾層。其可能記錄介質：該物質的結構和使用為諳熟該技藝者所已知。如果該層存在的話，較佳

五、發明說明 (一~)

給予沈積在記錄層和反射層之間及／或在記錄層和底材之間且其由介電材料所組成的干擾層，例如在EP 353 393所述由 TiO_2 、 Si_3N_4 、ZnS或矽樹脂所組成。

新穎記錄介質可藉由本身已知的方法製備，其視所使用之物質和其功能而定可採用各種的塗佈方法：

適當塗佈方法的實例為浸漬、流動塗佈、分散、刀塗佈和旋轉塗料以及高真空蒸汽沈積法。當使用流動塗佈法時，通常使用例如在有機溶劑中的溶液。當使用溶劑時，應小心以確定所使用的撐體對這些溶劑不敏感。該新穎染料的特別優點為：即使如純化合物或如僅很少成分的混合物，他們亦溶解在較少極性溶劑中，使其可能放棄使用例如丙酮的攻擊性溶劑。適當塗佈方法和溶劑的實例描述在EP 401 791：

該記錄層較佳藉由旋轉塗佈塗敷染料溶液，已發現的適當溶劑為，特別是醇例如 2-甲氧基-乙醇、異丙醇、異丁醇或正丁醇或較佳氟化醇例如 2,2,2-三氟乙醇或 2,2,3,3-四氟-1-丙醇，及其混合物。

金屬反射層較佳藉由濺散或在真空下的蒸汽沈澱塗敷。考慮對用於塗敷金屬反射層之撐體的高度黏附性，濺散技術為特佳者。此技術詳細地描述在教科書中（例如 J.L. Vossen和 W. Kern，"薄膜方法"，Academic Press，1978）和該技藝所陳述者（例如 EP 712 904）。

新穎記錄介質的結構主要視讀出方法而定；已知之作

五、發明說明 (> /)

用原理為透光或較佳反射的變化之測量。

如果記錄物質根據反射的變化構築，下列構造為該等可採用之實例：透明撐體／記錄層（一層或多層）／反射層和如果使用的話，保護層（不一定為透明）、或撐體（不一定為透明的）／反射層／記錄層和如果使用的話，透明的保護層。在前者的情形中該光從撐體側輻射，而在後者的情形中輻射為來自記錄層側或如果適當的話，從保護層側之入射光。在兩個情形中光偵測器在與光源之相同側，欲使用於根據本發明之記錄物質的前者結構通常為較佳。

如果記錄物質根據透光度的變化而構造，則下列變化結構為適當實例：透明撐體／記錄層（一層或多層）和如果使用的話，透明保護層。用於記錄和用讀出的光可為從撐體側或從記錄層側或如果適當的話，從保護層側輻射，光偵測器在此情況中總在相反側。

記錄（描述（inscribing）、寫）和讀出資料較佳使用雷射輻射進行。適當雷射的實例為商業半導體兩極管雷射，典型具有 635、650、670、680、780 或 830 奈米、或 390-430 奈米之波長的 GaAsAl、InGaAlP、GaAs 或 GaN 雷射兩極管，或氣體／離子雷射，典型為具有 302、312、633、647 或 442 和 457 奈米的波長之 He／Ne、Kr、HeCd 或 Ar 雷射。

記錄較佳使用其為脈衝期間調整的和集中在記錄層之雷射輻射藉由可變長度的描述凹痕產生。視焦點幾何形狀和雷射性能而定，該記錄層為例如，0.01-100 公尺／秒和

五、發明說明(→→)

較佳為1-10公尺／秒。

資料的讀出較佳為使用低容量之雷射輻射和光感測器藉由反射或透光的空間解析測量進行，使用用於記錄的波長之雷射輻射是特別有利的，所以不需要使用第二個雷射裝置。因此，在本發明的一個較佳具體實施例中記錄資料和在相同波長讀出資料。在讀出期間，雷射容量通常減少涵蓋用於記錄的雷射輻射，例如十至五十倍。使用於根據本發明之記錄材料，資料可讀出一次為或數次。適當的光感測器較佳包括PIN和AV光二極體以及CCD(充電-偶合裝置)。

新穎方法使其可以高度之可信度和耐久性記錄資料且該等記錄藉由優良機械和熱穩定性、對光之高安定性和凹痕之銳利區域為區別。特優點為該高信號／雜訊比以及允許信號的無瑕疵記錄和讀出之高光學解析度，令人驚訝地，甚至在高速(4X)(小起伏)。

新穎介質為(特別地)WORM類型的光學資料介質。其可被使用於例如當做遊戲CD(密集磁片)、當做電腦儲存物質或身份和安全卡、或例如全息照相的繞射光學元件的製造。

本發明因此亦有關用於資料之光學記錄、儲存和再現、繞射光學元件製造或全息照相的記錄之新穎記錄介質。記錄和再現較佳發生在400到500奈米或、特佳600到830奈米之波長範圍。

五、發明說明 (> 3)

下列實例更詳細地說明本發明：

實例 A1：將 2.19 克 (30 毫莫耳) 經分子篩 4A 乾燥之二甲基甲
 基膦胺 (DMF) 進料至備有溫度計、液滴漏斗、回流冷凝器和
 氮氣入口之 100 毫升三頸瓶中，然後在惰性氣體大氣下將
 液冷卻至 3℃ 並攪拌。在 10 分鐘期間逐滴加入 4.60 克 (30
 毫莫耳) 新蒸餾之磷氯氣 (POCl_3) 和然後將澄清無色液體
 於 23℃ 攪拌 30 鐘。隨後，加入於 50 毫升的氯苯 (經分子篩
 4A 乾燥) 中的 5.38 克 (5 毫莫耳) 之肆 (α -2,4-二甲基-3-戊
 氧基) 鈹汰花青 (根據 EP 712 904 製備) 及將反應混合物加
 熱 6 小時至 95℃。冷卻到 23℃ 之後，加入在 20 毫升水中的
 5.5 克乙酸鈉和將混合物攪拌 15 分鐘。混合物以 200 毫升
 的乙酸乙酯萃取，且有機相以 50 毫升 10% NaHCO_3 溶液和
 3x50 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌，然後經 MgSO_4 乾燥，過濾和
 藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化 (Φ
 9 公分，己烷/乙酸乙酯 = 9:1)，產生 4.62 克 (理論的 83.7
 %) 在 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中具有 703 奈米的 λ_{max} 之單甲
 基-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鈹汰花青。

IR 光譜 (KBr): 2960-2880 (s), 1680 (s), 1590 (s), 1490
 (s)。

MALDI MS: $(M+H)^+ = 1104.7 \text{ Da}$ 。

NMR (500 MHz, CDCl_3) 顯示該產物選擇性單甲基化，一
 個單羟基在其中一個烷氧基之對位。

實例 A2：將 1.14 克 (15.56 毫莫耳) 的 DMF (經過分子篩 4A 乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(54)

燥)進料至備有磁性攪拌器、溫度計、滴液漏斗、回流冷凝器和氮氣入口之50毫升三頸瓶中及在惰性氣體大氣下冷卻到3℃，並攪拌。在10分鐘期間，逐滴加入2.39克(15.56毫莫耳)的POCl₃(新蒸餾)和然後將澄清無色液體於23℃攪拌30鐘。然後，逐滴加入於20毫升的氯苯(經分子篩4A乾燥)中的2克(1.95毫莫耳)之肆(α-2,4-二甲基-3-戊氧基)銅酞花青(根據EP 712 904製備)，及將反應混合物加熱6.5小時至95℃。在冷卻到23℃之後，加入在8毫升水中的2克乙酸鈉，然後將混合物攪拌30分鐘。此混合物以100毫升的乙酸乙酯萃取，且有機相以50毫升之10% NaHCO₃溶液和3x50毫升飽和NaCl溶液洗滌，然後經MgSO₄乾燥，過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急聚色層分析法純化(Φ4公分，己烷/乙酸乙酯=11:1)，產生0.79克(理論的38.5%)綠色固體之具有714奈米之λ_{max}(NMP)的單甲酞基-肆(α-2,4-二甲基3-戊氧基)銅酞花青。

IR光譜(KBr): 3700-3300(vw), 2960-2880(s), 1680(s), 1590(s), 1490(s)。

實例A3: 將1.20克(16.47毫莫耳)的DMF(經過分子篩4A乾燥)進料至備有磁性攪拌器、溫度計、滴液漏斗、回流冷凝器和氮氣入口之50毫升三頸瓶中及在惰性氣體下冷卻到3℃，並攪拌。在10分鐘期間，逐滴加入2.53克(16.47毫莫耳)的POCl₃(新蒸餾)和然後將澄清無色液體於23℃攪拌30鐘。然後，逐滴加入於20毫升氯苯(經過分子篩4A乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (76)

燥)之2克(2.06毫莫耳)肆(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)酞花青(根據 M.J. Cook, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 2453 (1988)製得)及將反應混合物加熱5.5小時至95℃。在冷卻到23℃之後,加入在8毫升水中的2克乙酸鈉及將混合物攪拌30分鐘。混合物以100毫升的乙酸乙酯萃取,且有機相以50毫升之10% NaHCO₃ 溶液和2x50毫升飽和 NaCl 溶液洗滌,然後經 MgSO₄ 乾燥,過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化(Φ 4公分,己烷/乙酸乙酯=12:1),產生1.21克(理論的58.9%)綠色固體之具有728奈米之 λ_{max} (NMP)的無金屬單甲鹽基-肆(α -2,4-二甲基3-戊氧基)酞花青。

IR光譜(KBr): 3700-3300(m), 2960-2880(s), 1680(s), 1590(s), 1490(s)。

實例 A4: 將於100毫升乙醇/四氫呋(THF)=1:1的1.58克(1.43毫莫耳)實例 A1之單甲鹽基化產物進料至備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之250毫升三頸瓶中和然後在惰性氣體大氣下將綠色溶液冷卻至3℃並攪拌。然後加入189毫克(5.00毫莫耳)硼氫化鈉及使溶液溫熱到23℃且在此溫度攪拌1.5小時。將反應混合物注入至100毫升水上和過濾沈澱產物及以3x50毫升之水洗滌。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化(Φ 4公分,己烷/乙酸乙酯=4:1),產生1.27克(理論的80.1%)綠色固體之具有708奈米之 λ_{max} (NMP)的單(經甲基)-肆(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)酞花

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(76)

青

IR光譜(KBr): 3700-3120(w), 2960-2880(s), 1740(m),
1600(s), 1590(s)。

MALDI MS: $(M+H)^+ = 1106.7$ Da

NMR(500 MHz, CDCl₃)顯示在其中一個烷氧基之對位的單
經甲基。

實例 A5: 將於100毫升乙醇/THF=1.1的0.79克(0.74毫莫
耳)實例A2的單甲鹽基化產物進料至備有磁性攪拌器、溫
度計和氮氣入口之250毫升三頸瓶中和然後在惰性氣體大
氣下將綠色溶液冷卻至5℃並攪拌。然後加入98毫克(2.59
毫莫耳)硼氫化鈉及使溶液溫熱到23℃且在此溫度攪拌2.5
小時。將反應混合物注入至100毫升水上和以200毫升乙酸
乙酯萃取。有機相以3x50毫升飽和NaCl溶液洗滌及經MgSO₄
乾燥、過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分
析法純化(Φ4公分, 己烷/乙酸乙酯=5:1), 產生0.57
克(理論的72.5%)綠色固體之具有716奈米之λ_{max}(NMP)
的單(經甲基)-肆(α-2,4-二甲基-3-戊氧基)酮款花青。

在差式量熱器(Perkin Elmer DSC-7, 鉍坩鍋, 加熱速率
10℃/分鐘), 如此獲得之化合物由於玻璃轉化而於149-
177℃顯示小吸熱熱流。

IR光譜(KBr): 3700-3120(w), 2960-2880(s), 1596(s),
1500(s), 1490(s)。

實例 A6: 將於100毫升乙醇/THF=1.1的1.21克(1.21毫莫

五、發明說明(>7)

耳) 實例 A3 的單甲氧基化產物進料至備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之 250 毫升三頸瓶中然後在惰性氣體大氣下將綠色溶液冷卻至 4°C 並攪拌。隨後加入 160 毫克 (4.24 毫莫耳) 硼氫化鈉及使溶液溫熱到 23°C 且在此溫度攪拌 1 小時。將反應混合物注入至 100 毫升水上且以 200 毫升乙酸乙酯萃取。有機相以 3x50 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌，經 $MgSO_4$ 乾燥，過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化 (Φ 4 公分，己烷/乙酸乙酯 = 6:1)，產生 1.11 克 (理論的 91.6%) 綠色固體之具有 716 奈米和 742 奈米側帶之 $\lambda_{max}(NMP)$ 的單(經甲基)-雙(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)詠花青。

IR 光譜 (KBr): 3700-3120(w), 2960-2880(s), 1590(s), 1490(s)。

NMR(300 MHz, $CDCl_3$) 顯示在其中一個烷氧基之對位的單經甲基。

實例 A7: 將 0.5 克 (0.47 毫莫耳) 實例 A5 的產物，10 毫克 4-二甲胺基吡啶，10 毫升吡啶和 5 毫升的乙酸酐進料至備有磁性攪拌器、溫度計、和氮氣入口之 50 毫升三頸瓶中及綠色溶液於 23°C 攪拌 2 小時。然後將這個混合物注入 30 毫升水上和藉由過濾分離沈澱產物且以水徹底洗滌。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化 (Φ 4 公分，己烷/乙酸乙酯 = 9:1)，產生 0.42 克 (理論的 89.9%) 綠色固體之具有 711 奈米之 $\lambda_{max}(NMP)$ 的單(乙氧基甲基)-雙(α -2,4-二甲基-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (>8)

3-戊氧基)銻酞花青。

IR(KBr): 2960-2880(s), 1740(m), 1590(s), 1500(s), 1490(s)。

實例 A3: 將 0.5 克 (0.50 毫莫耳) 實例 A3 的產物, 1.10 克 (5 毫莫耳) 乙酸銻二水合物和 20 毫升二氯甲烷進料至備有磁性攪拌器、溫度計、回流冷凝器氮氣入口和油浴之 50 毫升三頸瓶中及和在惰性氣體大氣下回流綠色溶液 5 小時, 並攪拌。然後該溶液藉由蒸發濃縮和殘餘物殘餘物藉由急驟色層分析法純化 (Φ 4 公分, 己烷/乙酸乙酯 = 10:1), 產生 0.28 克 (理論的 52.2%) 綠色固體之具有 715 奈米之 λ_{max} (NMP) 的單(經甲基)-肆 (α -2,4-二甲基 3-戊氧基)銻酞花青。

IR光譜 (KBr): 3700-3100(m), 2960-2880(s), 1590(s), 1490(s)。

元素分析: 理論值 6.1% Zn, 實測值 5.99% Zn。

實例 A9: 將 4.40 克 (30.2 毫莫耳) 的 DMF (經過分子篩 4A 乾燥) 進料至備有磁性攪拌器、溫度計、滴液漏斗、回流冷凝器和氮氣入口之 250 毫升三頸瓶中和然後在惰性氣體大氣下將綠色溶液冷卻至 3 °C 並攪拌。在 5 分鐘期間逐滴加入 5.5 毫升 (30.2 毫莫耳) POCl₃ (新蒸餾) 和然後將澄清無色液體於 23 °C 攪拌 30 鐘。然後, 逐滴加入於 80 毫升的氯苯 (經分子篩 4A 乾燥) 中的 7.8 克 (7.53 毫莫耳) 之肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銻酞花青 (根據 EP 492'508 製備) 之後, 將反應

五、發明說明 (79)

混合物加熱 6 小時至 35℃。在冷卻到 23℃ 之後，加入在 34 毫升水中的 7.8 克乙酸鈉和將混合物攪拌 30 分鐘。混合物以 250 毫升的乙酸乙酯萃取，且有機相以 100 毫升 10% NaHCO₃ 溶液和 3x50 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌，然後經 MgSO₄ 乾燥，過濾和藉由蒸發濃縮，產生 6.89 克綠色固體之具有 728 奈米之 $\lambda_{\max}(\text{NMP})$ 的單-和二甲基基-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 詠花青。

將 6.89 克 (6.89 毫莫耳) 此粗產物的和 500 毫升乙醇 / THF=1:1 進料至備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之 1 升三頸瓶中和在惰性氣體大氣下將綠色溶液冷卻到 4℃ 並攪拌。隨後，加入 1.34 克 (38.7 毫莫耳) 硼氫化鈉和使溶液溫熱到 23℃ 且在此溫度攪拌 30 分鐘。將反應混合物注入至 250 毫升水上和進料 400 毫升乙酸乙酯。有機相以 3x100 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌，然後經 MgSO₄ 乾燥、過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化 (Φ 9 公分，己烷 / 乙酸乙酯 = 6:1)，產生 4.70 克 (理論的 61.5%) 綠色固體之單經甲基-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 詠花青，根據 DC、UV 和 NMR 其與實例 A9 之產物相同以及 0.19 克 (理論的 2.4%) 之二(經甲基)-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 詠花青 [MALDI-MS: $(M+H)^+ = 1033.2 \text{ Da}$]。

實例 A10: 將 0.83 毫升 (10.9 毫莫耳) 的 DMF (經過分子篩 4A 乾燥) 進料至備有磁性攪拌器、溫度計、滴液漏斗、氮氣入口和回流冷凝器之 50 毫升三頸瓶中及冷卻混合物到 3℃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (70)

，並攪拌。在5分鐘期間，逐滴加入1毫升(10.3毫莫耳)的 POCl_3 (新蒸餾)和然後將澄清無色液體於20℃攪拌30鐘。然後，逐滴加入在20毫升氯苯中之2克(1.81毫莫耳)之實例A1的單甲醚基化產物，及將反應混合物於95℃攪拌3.5小時。在冷卻到23℃之後，加入在8毫升水中的2克乙酸鈉和將混合物攪拌30分鐘。混合物以250毫升的二酸乙酯萃取，且有機相以50毫升10% NaHCO_3 溶液和3x50毫升飽和 NaCl 溶液洗滌，然後經 MgSO_4 乾燥，過濾和藉由蒸發濃縮。綠色殘餘物藉由急驟色層分析法純化($\Phi 9$ 公分，己烷/乙酸乙酯=8:1)，產生0.5克(理論的24.4%)綠色固體之具有707奈米之 $\lambda_{\text{max}}(\text{NMP})$ 和0.16之 R_f (矽凝膠，己烷/乙酸乙酯4:1)的單甲醚基-肆(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)鉀酞花青。

IR(KBr): 3000-2840(s), 1960(m), 1950(m), 1500(m)。

MALDI-MS: $(M+H)^+ = 1132.9 \text{ Da}$ 。

NMR(300MHz, CDCl_3)顯示二個羰基官能性(12.55-12.43ppm, m, 2H)。

實例A11: 將於20毫升THF中的1克(0.91毫莫耳)實例A1之單甲醚基化產物和37毫克(0.54毫莫耳)之吡啶進料至備有磁性攪拌器、氣體入口和溫度計之50毫升三頸瓶中及冷卻混合物到3℃。在10分鐘期間，增量加入48毫克(1.09毫莫耳)氫化鈉和然後綠色溶液在空氣流下於23℃攪拌24小時。將溶液注入至60毫升以1N HCl 酸化之冰水上。沈澱物

五、發明說明 (71)

藉由急驟色層分析法純化 (Φ 2 公分，己烷／乙酸乙酯 = 4 : 1)，產生 0.3 克 (理論的 29.6%) 綠色固體之具有 707 奈米之 $\lambda_{\max}(\text{NMP})$ 的單羧基-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鈣酞花青。

IR (KBr): 3640-3100 (s), 2980-2820 (m), 1710 (m), 1630 (m), 1590 (m), 1480 (m)。

MALDI-MS: $(M+H)^+ = 1121.1 \text{ Da}$ 。

實例 A12: 將於 50 毫升氯苯中的肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鈣酞花青 (根據 EP 703 280) 和 0.47 克 (6 毫莫耳) 乙膦氯進料至備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之 250 毫升三頸瓶中。在氮大氣下冷卻混合物到 8°C，同時攪拌。隨後，在 30 分鐘期間逐滴入加於 15 毫升氯苯中的 0.65 克 (2.5 毫莫耳) 四氯化錫且於 23°C 攪拌混合物 5 小時。然後加入 50 毫升的 3N HCl 及攪拌 5 分鐘。將沈澱物溶解在 300 毫升的乙酸乙酯中，級相分離且有機相以 100 毫升 1N NaOH 和 3X100 毫升的飽和 NaCl 溶液洗滌直到中性。溶液經過 MgSO_4 乾燥、過濾和藉由蒸發濃縮。粗產物 (仍包含雜析物) 藉由急驟色層分析法純化 (Φ 3 公分，己烷／乙酸乙酯 = 6 : 1)，產生 0.59 克 (理論的 10.5%) 綠色固體之具有 704 奈米之 $\lambda_{\max}(\text{NMP})$ 的單乙膦基-肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鈣酞花青。

IR (KBr): 3000-2840 (m), 1690 (m), 1590 (s), 1490 (s)。

MALDI-MS: $(M+H)^+ = 1120.0 \text{ Da}$ 。

NMR (500MHz, CDCl_3) 顯示乙膦基已選擇性引入至其中一個

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (27)

烷氧基之對位。

實例 B1：將實例 A7 之產物於甲基環己烷中的 2% 溶液旋轉塗佈在具有 12 公分直徑與 180 奈米深度、 $0.5\mu\text{m}$ 寬且彼此分開 $1.6\mu\text{m}$ 之凹槽的 1.2 毫米聚碳酸酯底材上。將一金屬蒸氣沈積在此塗層上和然後在其上塗敷一層 UV-可硬化之保護層。信號使用於 780 奈米激發的半導體兩極管以兩倍 (2x) 或四倍 (4x) 記錄速度寫入 Philips CD-R 引擎裝置之記錄層內。在 Philips CD920JT 讀入測試裝置於單倍 (1x) 讀出速度決定之最大起伏 (jitter) 顯著好於根據 EP 703 281 製得之肆 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 銅酞花青之最大起伏：

光學密度	2x：起伏 max[ns]	4x：起伏 max[ns]
0.50	42	35
0.57	35	30

實例 B2：將實例 A5 之產物於甲基環己烷中的 2% 溶液旋轉塗佈在具有 12 公分直徑與 180 奈米深度、 $0.5\mu\text{m}$ 寬且彼此分開 $1.6\mu\text{m}$ 之凹槽的 1.2 毫米聚碳酸酯底材上。將一金屬蒸氣沈積在此塗層上和然後在其上塗敷一層 UV-可硬化之保護層。信號使用於 780 奈米激發的半導體兩極管以單倍 (1x) 記錄速度寫入 Philips CD-R 引擎裝置之記錄層內。

五、發明說明(77)

在 Philips CD920JT 讀入測試裝置於單倍(1x)讀出速度決定之最大起伏顯著好於根據 EP 703 281 製得之鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銅試花青之最大起伏：

雷射強度 [mW]	1x: 起伏 max [ns]
5.0	35
5.6	30
6.2	30
6.8	27
7.5	27
8.1	27
8.8	26
9.5	25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(33)

實例 A13：將 5 克單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青 (根據實例 A1 製備)，100 毫升氯苯和 50 毫升水進料至備有磁性攪拌器、溫度計、回流冷凝器、氮氣入口和滴液漏斗之 250 毫升三頸圓底瓶中，在氬大氣壓下將此混合物加熱，同時攪拌，至 40°C。然後在 15 分鐘內逐滴加入 2.17 克之溴及反應混合物於 60°C 攪拌 1 小時；然後將反應混合物冷卻到室溫且以 50 毫升二氯甲烷稀釋。在相分離之後，有機相以 80 毫升水洗滌一次，以 80 毫升之 10% NaHCO_3 溶液洗滌一次和以 80 毫升 4% NaHSO_3 溶液洗滌一次。將 50 克矽凝膠進料至所得之綠色溶液中且攪拌 15 分鐘。過濾之後，濾液以甲苯洗滌且以蒸發作用濃縮。將殘留物溶解在 25 毫升甲苯中及逐滴加至 500 毫升甲醇中，並攪拌。以過濾收集所得沈澱物，以 100 毫升甲醇洗滌二次且於 60°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 5.30 克 (理論值之 87.3%) 之於綠色粉末形式的溴化單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青。元素分析：17.18% Br。UV(NMP)： λ_{max} = 718 nm, ϵ = 175.670 升 / 莫耳 · 公分。IR：於 1680 公分⁻¹ 之強 C=O 帶。

實例 A14：在備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之 500 毫升圓底三頸瓶中，將實例 A13 之溴化單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青溶解於 250 毫升四氫呋喃 / 乙醇 (1:1) 中且於氮氣下冷卻到 5°C，同時攪拌。然後加入 0.52 克硼氫化鈉且於室溫攪拌反應混合物 2 小時。然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(34)

後將反應混合物逐滴加至 750 毫升的水中同時攪拌且以過濾收集所得沈澱物，以 30x100 毫升之水洗滌且於 50°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 4.30 克(理論值之 30.5%)之於綠色粉末形式的溴化單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)鉍-鉢花青。元素分析：17.21% Br: UV(NMP): $\lambda_{max} = 722 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 161.320 \text{ 升/莫耳} \cdot \text{公分}$ 。IR: 沒有 C=O 帶之訊號。TGA: 分解曲線之反曲點: 320°C。

實例 A15: 將 1.5 克單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-鉢花青(根據實例 A2 製備)，20 毫升氯苯和 10 毫升水進料至備有磁性攪拌器、溫度計、回流冷凝器、氮氣入口和滴液漏斗之 50 毫升三頸圓底瓶中，在氮氣下將此混合物加熱至 40°C，同時攪拌。然後在 5 分鐘內逐滴加入 0.225 克之溴及反應混合物於 60°C 攪拌 1 小時。然後將反應混合物冷卻到室溫且以 50 毫升甲苯稀釋。在相分離之後，有機相以 20 毫升水洗滌一次，以 20 毫升之 10% NaHCO_3 溶液洗滌一次，以 20 毫升 4% NaHSO_3 溶液洗滌一次和 20 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌一次。經過 MgSO_4 乾燥和過濾之後，以蒸發作用濃縮濾液：將殘留物溶解在 25 毫升甲苯中及逐滴加至 200 毫升甲醇中同時攪拌。以過濾收集所得沈澱物，以 50 毫升甲醇洗滌二次且於 60°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 1.12 克(理論值之 69.7%)之於綠色粉末形式的溴化單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-鉢花青。元素分析：7.07% Br: UV(NMP): $\lambda_{max} = 715 \text{ nm}$ ， $\epsilon = 172.900 \text{ 升/莫耳} \cdot \text{公分}$ 。

五、發明說明 (35)

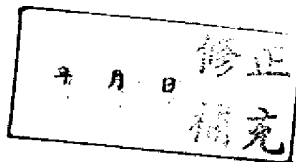
公分。IR：於1680公分⁻¹之強 C=O 帶。

實例 A16：在備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之100 毫升圓底三頸瓶中，將實例 A15 之溴化單甲萸基壁 (α-2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-酞花青溶解於50 毫升四氫呋喃/乙醇 (1:1) 之混合物中且於氮氣下冷卻到5 °C，同時攪拌，然後加入0.128克硼氫化鈉且於室溫攪拌反應混合物1.5小時。然後將反應混合物逐滴加至200 毫升的水中同時攪拌且以過濾收集所得沈澱物，以30x50 毫升之水洗滌。將殘餘物溶解於二氯甲烷中，然後加入10克矽凝膠及經由旋轉蒸發器除去溶劑。以層析法純化矽凝膠混合物 (管柱直徑3 公分，長15公分，己烷/乙酸乙酯 = 9:1；"急驟層析")，產生0.81克 (理論值之75.0%) 之於綠色粉末形式的溴化單甲萸基壁 (α-2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-酞花青。元素分析：7.07 % Br。UV(NMP)：λ max=717 nm，ε =197,390 升/莫耳·公分。IR：沒有C=O 帶之訊號。TGA：分解曲線之反曲點：330 °C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

一種酞花青化合物及其製備方法

本發明係有關酞花青或其二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或羥基金屬的金屬錯合物，其包含至少一個連接在外部碳主鏈上的未經取代或經取代之甲醯基、羰基、羥甲基或羧基。

該等酞花青或其衍生物使用於光學記錄介質之記錄層中。

本發明亦申請一種製備一些相當於該等式 III 化合物的新穎方法，

英文發明摘要 (發明之名稱：)

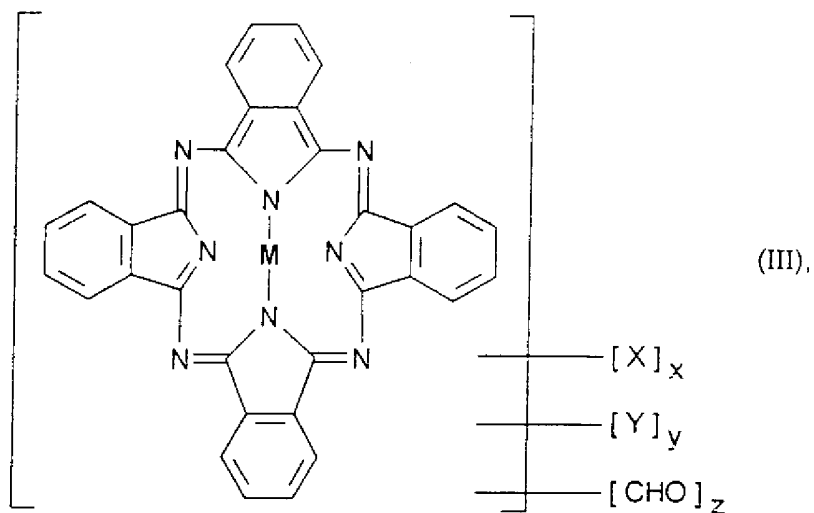
A phthalocyanine compound and A process for preparing the same

This invention relates to a phthalocyanine or its metal complex of a divalent metal, oxometal, halogenometal or hydroxymetal, which comprises at least one unsubstituted or substituted formyl, carbonyl, hydroxymethyl or carboxyl group which is attached at the peripheral carbon skeleton.

These phthalocyanines or their derivatives are used in recording layers of optical recording media.

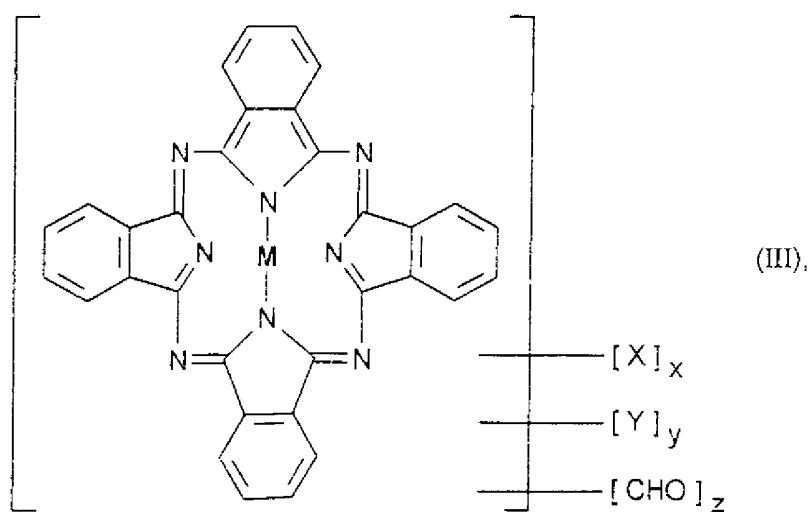
There is also claimed a novel process for the preparation of some of these compounds corresponding to formula III

四、中文發明摘要 (發明之名稱:)



其中

英文發明摘要 (發明之名稱:)



四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

M 為二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或經基金屬，或 2 個氫原子，

X 為鹵素，或在苯基環上毗鄰位置的 2 個 X 一起形成 $-C=C-$ 橋所以獲得另一個苯基環，

Y 為 $-OR_1$ 、 $-OOC-R_2$ 、 $-NHR_1$ 、 $-N(R_1)_2$ 或 $-SR_1$ ，

x 為 0 或 1 到 8 之數目，

y 視 z 而定為 z 到 4 的數目，和

z 為 1 到 4 的數目，

藉由反應式 IV 化合物

英文發明摘要 (發明之名稱：)

wherein

M is a divalent metal, oxometal, halogenometal or hydroxymetal, or 2 hydrogen atoms,

X is halogen, or 2 X in vicinal position on a phenyl ring form together a $-C=C-C=C-$ bridge so that an additional phenyl ring is obtained,

Y is $-OR_1$, $-OOC-R_2$, $-NHR_1$, $-N(R_1)_2$ or $-SR_1$,

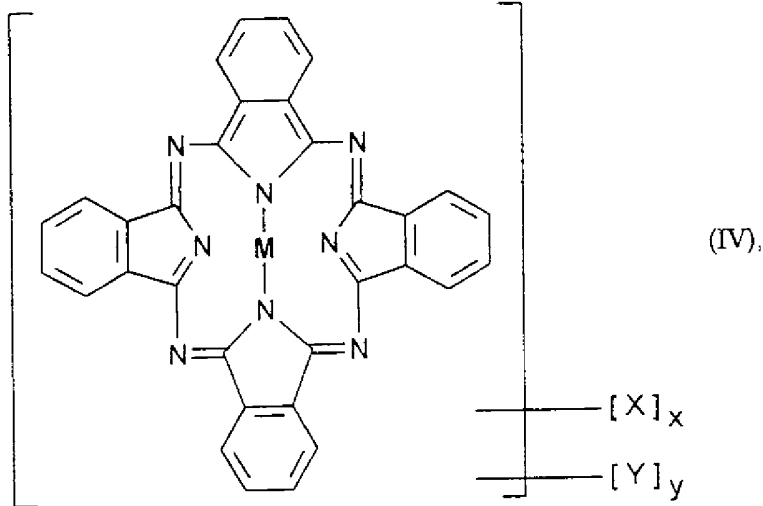
x is 0 or a number from 1 to 8,

y depending on z is a number from z to 4, and

z is a number from 1 to 4,

by reacting a compound of formula IV

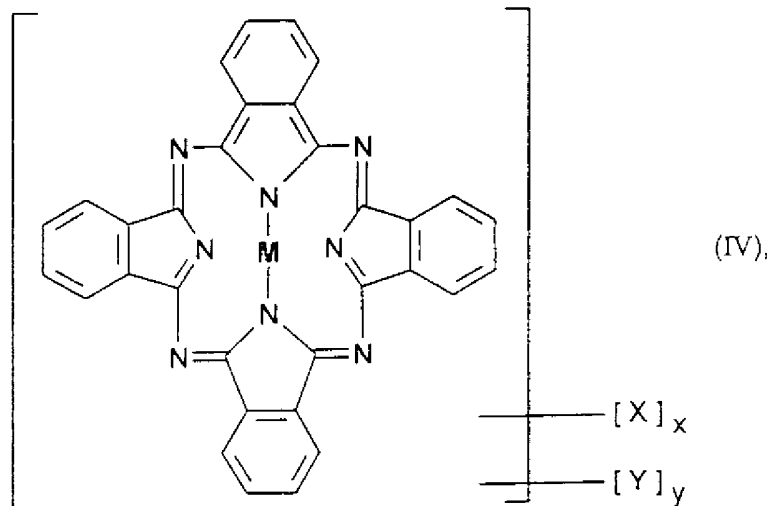
四、中文發明摘要 (發明之名稱：)



其中 M、X、Y、x 和 y 如式 III 中所定義，

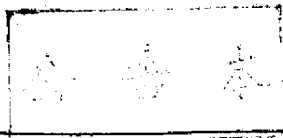
與各 z 摩爾之二甲基甲酰胺和磷酰氯。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



wherein M, X, Y, x and y are as defined in formula III,

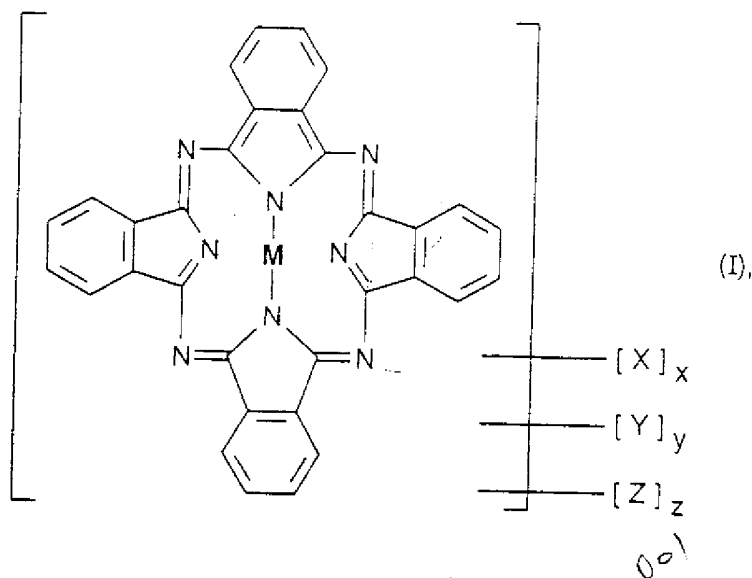
with z mol each of dimethylformamide and phosphoryl chloride.



90412
A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種式 (I) 之酞花青化合物，



其中

M 為 H_2 ，Cu(II)，Zn(II) 或 Pd(II)，

X 為鹵素，

Y 為 $-OR_1$ ，

Z 為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、

$-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$

、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，

x 為 0 或 1 到 8 之數目，

y 視 z 而定為 z 到 4 的數目，和

z 為 1 到 4 的數目，

其中 R_1 到 R_5 分別為 C_1-C_2 烷基，

或 R_1 和 R_2 一起或 R_3 和 R_4 一起為 C_2-C_2 烷撐基，

和其中金屬原子可額外配位至一個或二個中性分子（其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

彼此有關或無關)，其中性分子包含至少一個選自由 N、O 和 S 之所組成之族群的雜原子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的式 (I) 之酞花青化合物，其中 M 為 Cu(II)。

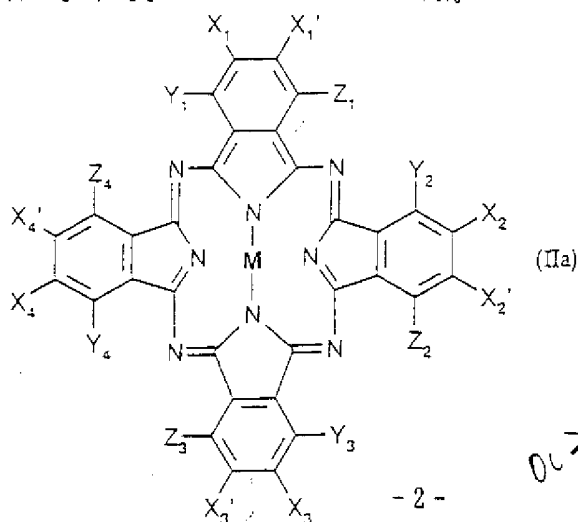
3. 根據申請專利範圍第 1 項的式 (I) 之酞花青化合物，其中 X 為溴。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的式 (I) 之酞花青化合物，其中 Z 為 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}(\text{OR}_3)\text{OR}_4$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OOC-R}_3$ 或 $-\text{CO-R}_3$ 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項的式 (I) 之酞花青化合物，其中 x 為 0、y 為 2、3 或 4，z 為 1 或 2，和 Y 為 $-\text{OR}_1$ ，其中 R_1 為二級的未經取代之 C_4-C_8 烷基，其分枝數次。

6. 根據申請專利範圍第 5 項的式 (I) 之酞花青化合物，其中 y 為 4。

7. 根據申請專利範圍第 1 項酞花青之的式 (I) 化合物，其係為下式 IIa、IIb、IIc 或 IId，



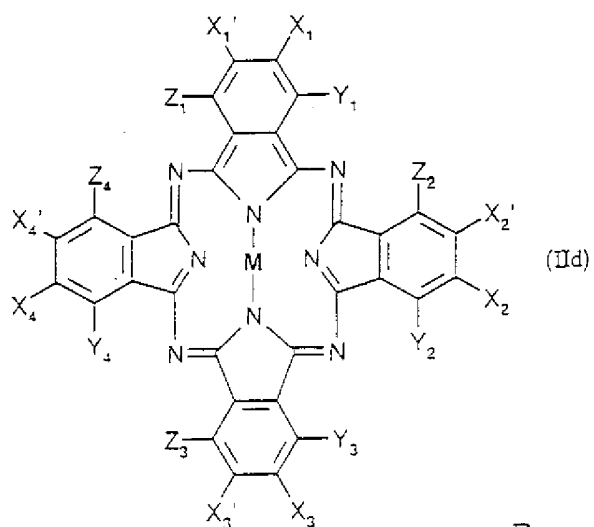
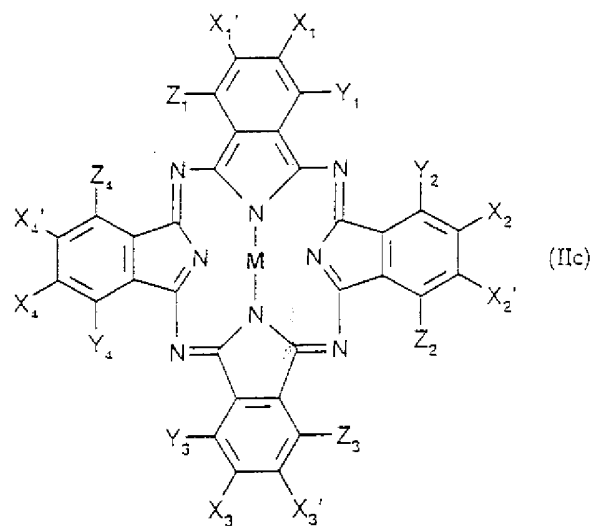
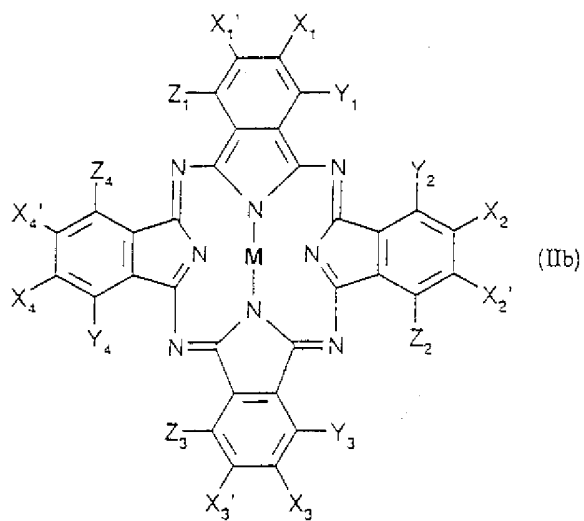
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



007

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

或二個或以上之選自式 IIa、IIb、IIc 和 IId 之化合物的
化合物之混合物，

其中

M 為 Cu(II)，Zn(II) 或 Pd(II)，

X_1 到 X_4 和 X_1' 到 X_4' 分別為氫或鹵素，

Y_1 到 Y_4 分別為氫或 $-OR_1$ ，

Z_1 為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、

$-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2$

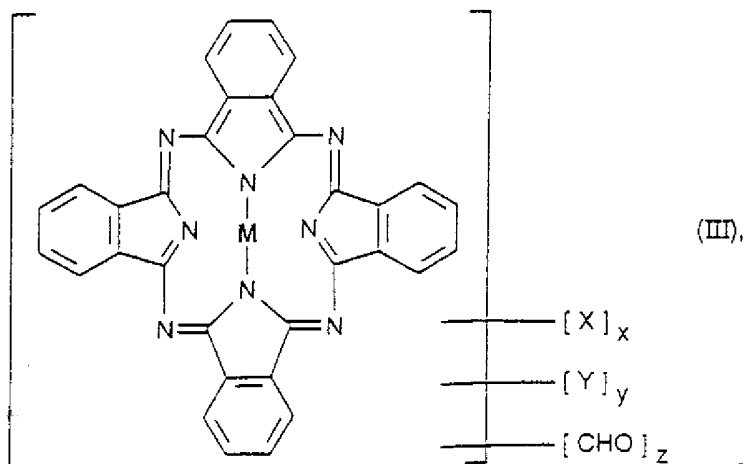
OR_3 、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-CO-R_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，和

Z_2 到 Z_4 分別為氫或基 Z_1 ，

但其條件為該等不為氫之取代基 Y_1 到 Y_4 的數目為至少
等於該等不為氫之取代基 Z_1 到 Z_4 的數目，

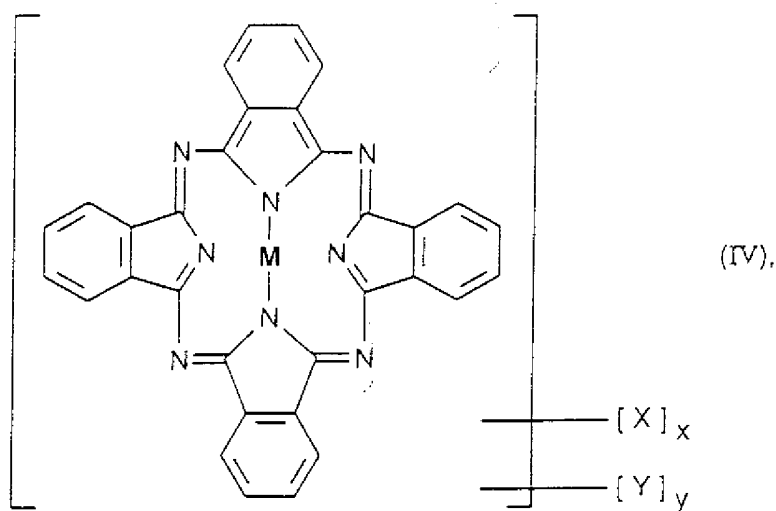
和其中 R_1 到 R_5 為如申請專利範圍第 2 項中所定義，和二
價金屬原子可額外配位到一個或二個中性分子，該中性
分子可彼此無關或有關，其中性分子包含至少一個選自
由 N、O 和 S 所組成之族群的雜原子。

8. 一種製備式 III 化合物之方法，



六、申請專利範圍

其中 M、X、Y、x、y 和 z 如式 I 中所定義，
藉由反應 1 摩爾之式 IV 化合物



其中 M、X、Y、x 和 y 如式 III 中所定義，

與各 z 摩爾之二甲基甲醯胺和磷醯氯，包括於惰性氣體下 -100 至 50℃ 範圍之溫度反應等莫耳量之二甲基甲醯胺和氯化磷醯基，加入溶解在惰性溶劑中之欲甲醯化之酞花青，及升高溫度至 0 至 150℃ 之步驟。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之方法，其係包括升高溫度至 50 到 100℃。
10. 根據申請專利範圍第 1 項之式 (I) 之酞花青化合物，其係用於製造一種光學記錄介質，其中該介質包括底材、記錄層和反射或部份反射層。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之式 (I) 之酞花青化合物

六、申請專利範圍

，其中記錄介質應用於記錄、儲存或再製資料，用於製造繞射光學元件或用於記錄的全息照相之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公 告 本

89.11.28

申請日期	86.10.1
案 號	86114287
類 別	C07B47/04

A4
C4

442542

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種酞花青化合物及其製備方法
	英 文	A phthalocyanine compound and A process for preparing the same
二、發明 創作人	姓 名	海因茲.渥勒伯
	國 籍	瑞 士
	住、居所	瑞士1723瑪里.車薩雷斯
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士4057巴賽爾城,克律貝街141號
	代 表 人 姓 名	(1)恩斯特.阿特黑爾 (2)漢斯-培特.威特林

五、發明說明(一)

本發明係關於新穎的酞花青或其被1-1個甲酯基、羧基、經甲基或羧基經取代之衍生物，有關其於光學記錄介質之記錄層的應用，以及有關一種製備一些該等化合物的新穎方法。

本發明的領域為將資料光學記錄在一次寫入之記錄介質上之領域，資料位元差異在染料於寫入或未寫入之位置的不同光學性質。這種技術通常稱為WORM(例如CD-R、SD-R、DVD-R或MMCD-R)，在此處採用其縮寫。

吸收近紅外線範圍(NIR 範圍)的輻射之染料使用於將記錄資料於WORM系統(一次寫入多次讀取)為已知一段時間且特別是已由Emmelius 描述於Angewandte Chemie, 第11號, 第1475-1502頁(1989)者。藉由使用雷射照射該記錄物質經由物理變化(例如藉由昇華或擴散)或經由化學變化(例如光致變色性, 異構化或熱降解作用)可達成記錄於二元型式之資料所需的吸收改變。

經取代的酞花青為一種用於該WORM系統之染料的重要種類, 因為視中央金屬原子而定, 當他們為相當之外部取代時, 他們在700奈米到900奈米的範圍具有高NIR吸收。

最嚴格的要求在欲使用之記錄層上, 例如高折射指數、高最初反射率、在固態之窄吸收帶、在不同脈衝期間之寫入寬度的均一性、在白天對光和在與對強雷射輻射(寫入)高敏感性偶合之弱雷射輻射下(讀取)的高安定性、低雜訊、高解析度和最重要地, 在涵蓋最適寫入性能之所需

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

家
訂

五、發明說明(2)

要值的凹痕之非常小統計起伏(sitter)。

如記錄層正常從溶液塗敷時，典型地藉由旋轉塗佈，該等染料必須有效快速溶解在習知溶劑中，其特別描述在 EP 511 598：

烷氧基-多取代和鹵化之酞花青可從 EP 373 343和 EP 513 370 知道。然而，該等化合物不能單一使用而只能使用於許多異構物的混合物之形式。具有改良之足夠溶解度之類似異構物混合物可從 EP 703 280知道。

另一方面，EP 712 904揭示被磷基取代的酞花青，其具有低降解溫度，於780 奈米較窄的吸收帶和高度折射指數及寫入和未寫入位置之間的良好對比。

然而，已知具有快速溶解的酞花青之記錄層具有僅至令人不滿意的程度的所需性質，特別是該光學解析度時常不是令人十分滿意的；而且，該等最好的產物為貴金屬酞花青，其之高材料成本不符合可丟入廢物內之便宜的大量產物之要求。

而且，當該等已知的溶解產物為屬佔性之複雜異構物混合物時，使用品質控制用之極端精細的分析學是絕對必要的。

使用特殊酞花青衍生物當做記錄層，令人驚訝地其可能提供一種光學記錄介質，其性質驚異地好於目前已知的記錄介質之性質。除此之外，本發明的酞花青衍生物可容易地分析且不需要選擇貴金屬當做中央金屬原子。

五、發明說明 (5)

$-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{R}_3$ 、 $-\text{COR}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 或 $-\text{COOR}_3$ ，

x 為 0 或 1 到 8 之數目，

y 視 z 而定為 z 到 4 的數目，和

z 為 1 到 4 的數目，

其中 R_1 到 R_5 分別為未經取代或經鹵素、經基、 C_1-C_2 。烷基、 C_1-C_2 。烷氧基、 C_1-C_2 。烷胺基或 C_2-C_2 。二烷胺基取代且其可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}$ 或 $-\text{NR}_5$ -打斷的 C_1-C_2 。烷基； C_1-C_2 。環烷基、 C_1-C_2 。烯基、 C_1-C_2 。環烯基、 C_1-C_2 。炔基、 C_1-C_2 。環炔基、 C_6-C_{10} 。芳基或 C_7-C_{10} 。芳烷基、或 R_1 和 R_2 一起為未經取代或經由氨基、經基或 C_1-C_2 。羧基取代且其可被 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}$ 或 $-\text{NR}_5$ -打斷的 C_2-C_2 。烷撐基，

或 R_3 和 R_4 一起為未經取代或經鹵素、經基、 C_1-C_2 。

烷氧基、 C_1-C_2 。烷胺基或 C_2-C_2 。二烷胺基取代之 C_2-C_2 。烷撐基，及

R_6 為 C_1-C_2 。烷基、 C_1-C_2 。環烷基、 C_1-C_2 。烯基、 C_1-C_2 。環烯基、 C_1-C_2 。炔基、 C_1-C_2 。環炔基、 C_6-C_{10} 。芳基或 C_7-C_{10} 。芳烷基，

和其中二價氧金屬、鹵素金屬或經基金屬可額外配位至一個中性分子，和二價金屬原子可額外配位至一個或二個中性分子（其彼此有關或無關），其中性分子包含至少一個選自由 N、O 和 S 之所組成之族群的雜原子：

烷基、烯基或炔基，例如 C_1-C_2 。烷基、 C_2-C_2 。

五、發明說明(9)

烷撐基，其為未經取代或經氧基、經基或 C_1-C_2 烷基取代，其可被 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-NR-$ 打斷，特佳為 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_2-O(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-N(CH_3)-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_2-NH(CH_2)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CO-CH_2-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-C(CH_3)_2-$ ，或 $-C(CH_3)_2-CH_2-CH(OCOCH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-$ ，及最佳為 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 或 $-(CH_2)_2-O(CH_2)_2-$ 。

R_3 較佳為可被 $-O-$ 打斷之未經取代之 C_1-C_4 烷基，特佳為甲基、乙基或 3-氧基-1-戊基。

R_4 較佳為可被 $-O-$ 打斷之未經取代之 C_1-C_4 烷基，特佳為甲基、乙基或 3-氧基-1-戊基。

如果 R_3 和 R_4 一起形成一基，則此基較佳為未經取代或經經基或 C_1-C_2 烷氧基取代之 C_2-C_2 烷撐基，特佳為 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2-CH(CH_2OH)-$ 。

R_5 較佳為三級 C_4-C_{12} 烷基或為未經取代或經鹵素、經基、 C_1-C_2 烷氧基、 C_1-C_2 烷胺基或 C_1-C_2 二烷胺基取代的苯基。

R_6 較佳為 C_1-C_4 烷基，特佳為甲基或乙基。

特佳化合物為該等式 IIa、IIb、IIc 或 IId 者，

五、發明說明(33)

實例 A13：將 5 克單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青 (根據實例 A1 製備)，100 毫升氯苯和 50 毫升水進料至備有磁性攪拌器、溫度計、回流冷凝器、氮氣入口和滴液漏斗之 250 毫升三頸圓底瓶中，在氬大氣壓下將此混合物加熱，同時攪拌，至 40°C。然後在 15 分鐘內逐滴加入 2.17 克之溴及反應混合物於 60°C 攪拌 1 小時；然後將反應混合物冷卻到室溫且以 50 毫升二氯甲烷稀釋。在相分離之後，有機相以 80 毫升水洗滌一次，以 80 毫升之 10% NaHCO_3 溶液洗滌一次和以 80 毫升 4% NaHSO_3 溶液洗滌一次。將 50 克矽凝膠進料至所得之綠色溶液中且攪拌 15 分鐘。過濾之後，濾液以甲苯洗滌且以蒸發作用濃縮。將殘留物溶解在 25 毫升甲苯中及逐滴加至 500 毫升甲醇中，並攪拌。以過濾收集所得沈澱物，以 100 毫升甲醇洗滌二次且於 60°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 5.30 克 (理論值之 87.3%) 之於綠色粉末形式的溴化單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青。元素分析：17.18% Br。UV(NMP)： λ_{max} = 718 nm, ϵ = 175.670 升 / 莫耳 · 公分。IR：於 1680 公分⁻¹ 之強 C=O 帶。

實例 A14：在備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之 500 毫升圓底三頸瓶中，將實例 A13 之溴化單甲膽基鹽 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基) 鉍-詠花青溶解於 250 毫升四氫呋喃 / 乙醇 (1:1) 中且於氮氣下冷卻到 5°C，同時攪拌。然後加入 0.52 克硼氫化鈉且於室溫攪拌反應混合物 2 小時。然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(34)

後將反應混合物逐滴加至 750 毫升的水中同時攪拌且以過濾收集所得沈澱物，以 30x100 毫升之水洗滌且於 50°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 4.30 克(理論值之 30.5%)之於綠色粉末形式的溴化單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)鉍-鉢花青。元素分析：17.21% Br；UV(NMP)： $\lambda_{\max}$ = 722 nm， ϵ = 161.320 升/莫耳·公分。IR：沒有 C=O 帶之訊號。TGA：分解曲線之反曲點：320°C。

實例 A15：將 1.5 克單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)鉍-鉢花青(根據實例 A2 製備)，20 毫升氯苯和 10 毫升水進料至備有磁性攪拌器、溫度計、回流冷凝器、氮氣入口和滴液漏斗之 50 毫升三頸圓底瓶中，在氮氣下將此混合物加熱至 40°C，同時攪拌。然後在 5 分鐘內逐滴加入 0.225 克之溴及反應混合物於 60°C 攪拌 1 小時。然後將反應混合物冷卻到室溫且以 50 毫升甲苯稀釋。在相分離之後，有機相以 20 毫升水洗滌一次，以 20 毫升之 10% NaHCO₃ 溶液洗滌一次，以 20 毫升 4% NaHSO₃ 溶液洗滌一次和 20 毫升飽和 NaCl 溶液洗滌一次。經過 MgSO₄ 乾燥和過濾之後，以蒸發作用濃縮濾液：將殘留物溶解在 25 毫升甲苯中及逐滴加至 200 毫升甲醇中同時攪拌。以過濾收集所得沈澱物，以 50 毫升甲醇洗滌二次且於 60°C / 160 毫巴乾燥過夜，產生 1.12 克(理論值之 69.7%)之於綠色粉末形式的溴化單甲醚基鹽(α -2,4-二甲基-3-戊氧基)鉍-鉢花青。元素分析：7.07% Br；UV(NMP)： $\lambda_{\max}$ = 715 nm， ϵ = 172.900 升/莫耳·

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

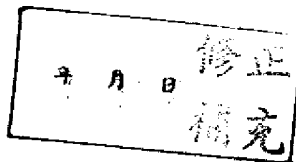
公分。IR：於1680公分⁻¹之強 C=O 帶。

實例 A16：在備有磁性攪拌器、溫度計和氮氣入口之100 毫升圓底三頸瓶中，將實例 A15 之溴化單甲萸基壁 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-酞花青溶解於50 毫升四氫呋喃/乙醇(1:1)之混合物中且於氮氣下冷卻到5℃，同時攪拌，然後加入0.128克硼氫化鈉且於室溫攪拌反應混合物1.5小時。然後將反應混合物逐滴加至200 毫升的水中同時攪拌且以過濾收集所得沈澱物，以30x50 毫升之水洗滌。將殘餘物溶解於二氯甲烷中，然後加入10克矽凝膠及經由旋轉蒸發器除去溶劑。以層析法純化矽凝膠混合物（管柱直徑3公分，長15公分，己烷/乙酸乙酯=9:1；“急驟層析”），產生0.81克（理論值之75.0%）之於綠色粉末形式的溴化單甲萸基壁 (α -2,4-二甲基-3-戊氧基)銅-酞花青：元素分析：7.07 % Br。UV(NMP)： λ_{max} =717 nm， ϵ =197,390 升/莫耳·公分。IR：沒有C=O 帶之訊號。TGA：分解曲線之反曲點：330℃。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

一種酞花青化合物及其製備方法

本發明係有關酞花青或其二價金屬、氧金屬、鹵素金屬或羥基金屬的金屬錯合物，其包含至少一個連接在外部碳主鏈上的未經取代或經取代之甲醯基、羰基、羥甲基或羧基。

該等酞花青或其衍生物使用於光學記錄介質之記錄層中。

本發明亦申請一種製備一些相當於該等式 III 化合物的新穎方法，

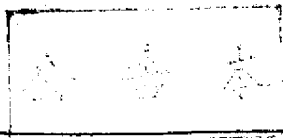
英文發明摘要 (發明之名稱：)

A phthalocyanine compound and A process for preparing the same

This invention relates to a phthalocyanine or its metal complex of a divalent metal, oxometal, halogenometal or hydroxymetal, which comprises at least one unsubstituted or substituted formyl, carbonyl, hydroxymethyl or carboxyl group which is attached at the peripheral carbon skeleton.

These phthalocyanines or their derivatives are used in recording layers of optical recording media.

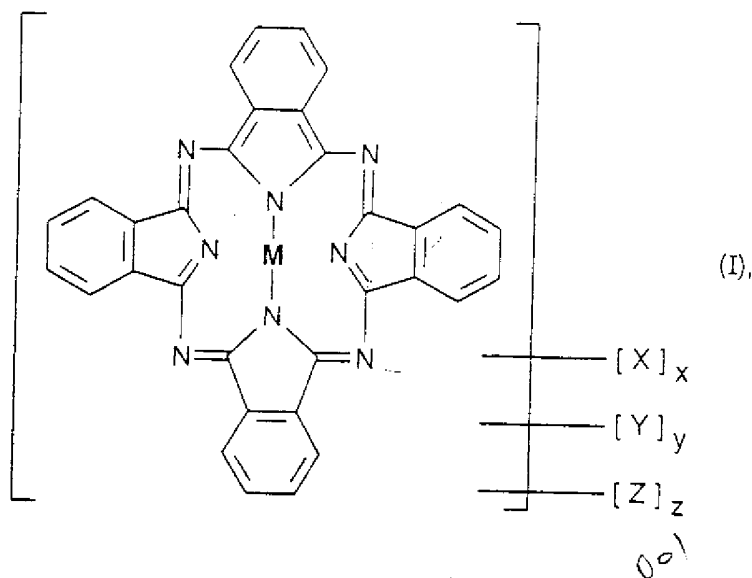
There is also claimed a novel process for the preparation of some of these compounds corresponding to formula III



90412
A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種式 (I) 之酞花青化合物，



其中

M 為 H_2 ，Cu(II)，Zn(II) 或 Pd(II)，

X 為鹵素，

Y 為 $-OR_1$ ，

Z 為 $-CHO$ 、 $-CH(OR_3)OR_4$ 、 $-CH=N-OH$ 、 $-CH=N-OR_3$ 、

$-CH=N-NHR_5$ 、 $-CH=N-N(R_3)R_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2OR_3$

、 $-CH_2OOC-R_3$ 、 $-COR_3$ 、 $-COOH$ 或 $-COOR_3$ ，

x 為 0 或 1 到 8 之數目，

y 視 z 而定為 z 到 4 的數目，和

z 為 1 到 4 的數目，

其中 R_1 到 R_5 分別為 C_1-C_2 烷基，

或 R_1 和 R_2 一起或 R_3 和 R_4 一起為 C_2-C_2 烷撐基，

和其中金屬原子可額外配位至一個或二個中性分子（其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線