

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
G02B 5/22
C09B 47/04

(45) 공고일자 1991년09월02일
(11) 공고번호 특1991-0006770

(21) 출원번호	특1988-0013662	(65) 공개번호	특1989-0007280
(22) 출원일자	1988년10월20일	(43) 공개일자	1989년06월19일
(30) 우선권주장	62-262593 1987년10월20일 일본(JP) 63-90030 1988년04월12일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쯔이도오아쓰가가꾸 가부시기가이샤 미지마 마사요시 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쥬오메 2반 5고야마모토 가 세이 가부시기가이샤 다카하시 도오루 일본국 오오사까후 야오시 유게조미나미 1쥬오메 43반지		

(72) 발명자 이또오 히사토
일본국 가나가와켄 요코하마시 사카에구 이이지마쥬 2882-2-18
오구찌 다카히사
일본국 가나가와켄 요코하마시 도즈까구 히라도 3-42-7-122
에노모토 가다시
일본국 가나가와켄 주시시 히사기 4-10-8
나카쓰까 마사가쓰
일본국 가나가와켄 요코하마시 사카에구 이이지마쥬 2882-1-11

(74) 대리인 신중훈

심사관 : 연길웅 (책자공보 제2449호)

(54) 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 광학전자물질로서 사용되는 근적외선흡수제를 제공하는 1,2-나프탈로시아닌 유도체 및 이런 근적외선흡수제를 사용하는 광기록매체, 근적외선흡수필터 및 표시물질에 관한 것이다.

최근, 근적외선흡수제는 광기록매체, 광학카드, 레이저프린터, 근적외선흡수필터, 보호안경등의 제조에 광학전자물질로서 사용되었다.

종래 근적외선흡수제는 시아닌염료(일본국 특개소 제46221/'81 및 제112790/'86), 프탈로시아닌염료(일본국 특개소 제36490/'83), 나프토크논염료(일본국 특개소 제15458/'85), 안트라퀴논염료(일본국 특개소 제291651/'86) 및 디티올착물(일본국 특개소 제175693/'83)을 포함한다.

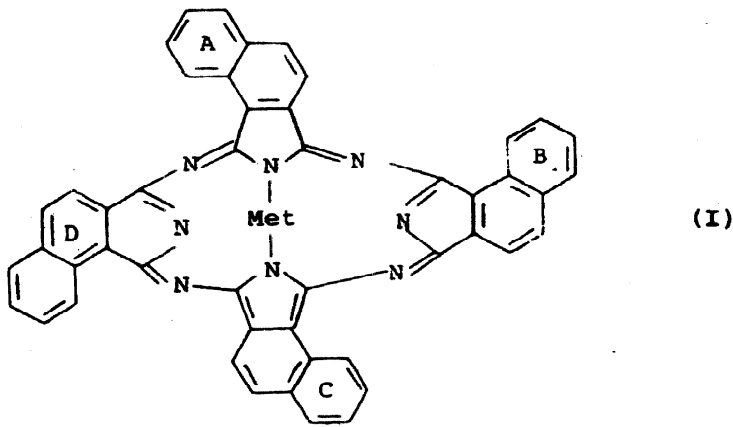
그러나, 이들 종래의 염료는 많은 불리점을 지닌다. 상세하게, 시아닌염료는 내광성 및 내열성같은 정착성질이 불충분하며, 프탈로시아닌염료의 흡수파장영역은 600-700nm로 짧고 안트라퀴논 및 나프토크논염료는 물흡수계수가 수만정도로 낮으며, 디티올착물은 열안정성 및 물흡수계수가 불충분하다.

또한, 본 발명의 근적외선흡수제와 유사한 2,3-나프탈로시아닌염료는 용해상태에서 750-800nm의 흡수대를 지니며 반도체레이저에서의 광을 흡수하지만 막 또는 고체형태일 때 이들의 흡수대는 이동되고 반도체 레이저에서의 광(780-830nm의 파장범위)흡수는 축소된다.

본 발명의 목적은 700-850nm의 근적외선영역내 광을 흡수하고 내광성, 내후성 및 내열성이 우수한 근적외선흡수제를 제공한다.

본 발명의 다른 목적은 기록층내에 근적외선흡수제를 함유하는 광기록매체, 근적외선흡수제를 함유하는 근적외선흡수필터, 근적외선흡수제 및 액정물질의 혼합물을 포함하는 표시물질을 제공한다.

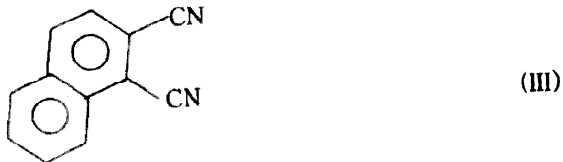
본 발명에 따라 다음의 식으로 표현되는 1,2-나프탈로시아닌유도체를 포함하는 근적외선흡수제를 제공한다.



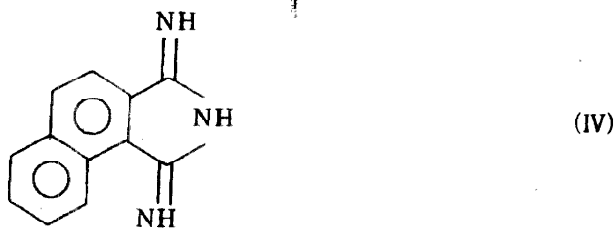
여기서 A, B, C, D로 표시된 나프탈렌고리는 치환 또는 비치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기 및 할로겐원자에서 선택된 1-6치환기를 독립적으로 지니며, 치환기는 서로 연결되고, Met는 2개 수소원자, 2가 금속원자, 1치환된 3가 금속원자, 2치환된 4가 금속원자 또는 옥시금속기를 표현한다.

이들 근적외선흡수제는 기록층에 이들을 함유한 광기록매체, 이들을 함유한 근적외선흡수필터 및 이들과 액정물질의 혼합물을 포함하는 표시물질을 생성하기 위해 사용된다.

본 발명의 근적외선흡수제를 구성하는 식(I)의 1,2-나프탈로시아닌유도체는 다음과 같이 합성된다. 다음의 화학식으로 표현된 화합물에서 1-4개의 중간물을 선택한다.



및



여기서 나프탈렌고리는 식(I)에서 규정한 바에 유사하게 하나이상의 치환기를 지닌다. 프탈로시아닌의 합성에 대한 동일방법으로 상기 중간물 또는 중간물을 예를들면, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센(DBU)의 존재하에 부탄올에서 가열시켜 반응시켜, 화학식(I)의 1,2-나프탈로시아닌유도체를 얻을 수 있다.

각각의 나프탈렌고리에 함유되는 치환기를 더욱 상세하게 이하 설명한다. 화학식(I)의 나프탈렌고리에 치환되는 치환 또는 비치환알킬기의 예는 1~20의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지의 탄화수소 라디칼 : 메톡시메틸, 에톡시메틸, 메톡시에틸, 에톡시에틸, 프로폭시에틸, 메톡시부틸 및 페녹시에틸기와 같은 전체 1~30의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 지지알콕시알킬기 : 메틸티오메틸, 에틸티오메틸 및 메틸티오부틸기와 같은 전체 1~30의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지알킬티오알킬기 : N-메틸아미노메틸, N,N-디메틸아미노메틸, N,N-디에틸아미노메틸, N-부틸아미노메틸, N,N-디부틸아미노메틸 및 N,N-디메틸아미노에틸기와 같은 전체 1~30의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지알킬아미노알킬기 : 페닐티오메틸, 페닐티오에틸 및 나프틸티오메틸기와 같은 아릴티오알킬기 : 클로로메틸, 클로로에틸, 클로로부틸, 플루오르메틸, 플루오르에틸, 브로모메틸, 브로모에틸, 브로모부틸, 요오드메틸, 요오드에틸 및 요오드부틸기와 같은 1~20의 탄소수를 지니는 할로게노알킬기 : 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 디브로모메틸, 펜타플루오르메틸 및 헵타플루오르프로필기와 같은 과할로게노알킬기 : 벤질 및 페닐에틸기와 같은 아르알킬기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 알콕시기의 예는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시 및 옥틸옥시기와 같은 1~20의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지탄화수소옥시기 : 메톡시에톡시, 에톡시에톡시, 프로폭시에톡시, 부톡시에톡시, 페녹시에톡시, 메톡시에톡시에톡시, 에톡시에톡시에톡시, 메톡시에톡시에톡시에톡시, 히드록시데틸옥시 및 히드록시에톡시에톡시기와 같은 일반식 $R-(OCHY^1CHY^2)_n-O-$ (여기서, R은 수소원자 또는 1~6의 탄소수를 지니는 탄화수소라디칼을 표시하며 Y^1

및 Y^2 는 수소원자, 메틸기, 클로로메틸기 또는 알콕시메틸기를 독립적으로 표시하며 n은 1~5의 전체수이다)의 올리고에틸옥시유도체 : N,N-디메틸아미노에톡시, N,N-디에틸아미노에톡시, N,N-디메틸아미노프로폭시와 같은 알킬아미노알콕시기 : 에틸티오에톡시, 메틸티오에톡시, 메틸티오프로폭시 및 에틸티오프로폭시와 같은 알킬티오알콕시기 : 페닐티오에톡시 및 페닐티오프로폭시와 같은

아릴티오알콕시기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 알킬티오기의 예는 메틸티오 및 에틸티오기와 같은 1~30의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지탄화수소티오기 : 메톡시메틸티오, 메톡시에틸티오, 에톡시에틸티오, 부톡시에틸티오 및 메톡시에톡시에틸티오기와 같은 올리고알콕시알킬티오기 : 메틸티오메틸티오 및 에틸티오에틸티오기와 같은 올리고알킬티오알킬티오기 : N,N-디메틸아미노에틸티오, N,N-디에틸아미노에틸티오 및 N-메틸아미노프로필티오기와 같은 알킬아미노알킬티오기 : 클로로에틸티오, 브로모에틸티오, 요오드 에틸티오, 플루오르에틸티오 및 디클로로에틸티오기와 같은 할로겐화 알킬티오기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 알킬아미노 및 디알킬아미노기의 예는 메틸아미노, 에틸아미노, N,N-디메틸아미노 및 N,N-디에틸아미노기와 같은 전체 1~30의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지알킬-치환아미노기 : N-(히드록시에틸)아미노 및 N,N-디(히드록시에틸)아미노기와 같은 히드록시알킬아미노기 : N,N-디(메톡시에틸)아미노, N,N-디(에톡시에틸)아미노 및 N,N-디(메톡시에톡시에틸)아미노기와 같은 알콕시알킬아미노기 : N,N-디(아세톡시에틸)아미노기와 같은 아실옥시알킬아미노기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 아릴기의 예는 페닐, 나프틸 및 톨릴기와 같은 치환 또는 비치환된 페닐 및 나프틸유도체 : 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 티아디아졸, 푸란, 피롤, 퀴놀린 및 피리딘에서 유도된 치환 또는 비치환된 헤테로고리디칼을 포함한다.

치환 또는 비치환된 아릴옥시기의 예는 페닐옥시, 나프틸옥시, 알킬페닐옥시, 알킬아미노페닐옥시, 할로겐-치환페닐옥시, 니트로페닐옥시, 알콕시페닐옥시 및 알킬티오펜옥시기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 아릴티오기의 예는 페닐티오, 나프틸티오, 알킬페닐티오, 아미노페닐티오, 알킬아미노페닐티오 및 알콕시페닐티오기를 포함한다.

치환 또는 비치환된 아릴아미노기의 예는 아닐리노, N-알킬아닐리노, 알킬페닐아미노, 알콕시페닐아미노 및 알킬아미노페닐아미노기를 포함한다.

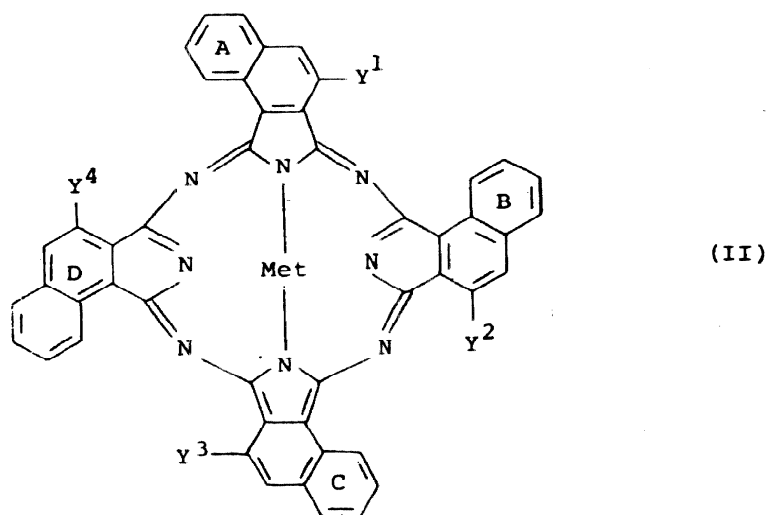
사용 가능한 할로겐을 플루오린, 클로린, 브롬 및 요오드를 포함하며 이들 중에서 클로린이 적당하다. Met로 표현된 2가 금속의 예는 Cu, Zn, Fe(II), Co(II), Ni(II), Ru(II), Rh(II), Pd(II), Pt(II), Mn(II), Mg(II), Be(II), Ca(II), Be(II), Cd(II), Hg(II), 및 Sn(II)를 포함하며, 1치환된 3가 금속의 예는 Al-Cl, Al-Br, Al-F, Al-I, Ga-Cl, Ga-F, Ga-I, Ga-Br, In-Cl, In-Br, In-I, In-F, Tl-Cl, Tl-Br, Tl-I, Tl-F, Al-C₆H₅, Al-C₆H₄CH₃, In-C₆H₅, In-C₆H₄CH₃, IN-C₁₀H₇ 및 Mn(OH)을 포함한다.

2치환된 4가 금속의 예는 CrCl₂, SiCl₂, SiBr₂, SiF₂, ZrCl₂, SiI₂, GeCl₂, GeBr₂, GeI₂, GeF₂, SnCl₂, SnBr₂, SnI₂, SnF₂, TiCl₂, TiBr₂, 및 TiF₂ ; Si(OH)₂, Ge(OH)₂, Zr(OH)₂, Mn(OH)₂ 및 Sn(OH)₂ ; TiR₂CrR₂, SiR₂, SnR₂ 및 GeR₂ (여기서 R은 알킬, 페닐 또는 나프틸기 또는 이들의 유도체) : Si(OR')₂, Sn(OR')₂, Ge(OR')₂, Ti(OR")₂ 및 Cr(OR)₂ (여기서 R'은 알킬, 페닐, 나프틸, 트리알킬실릴 또는 디알킬알콕시실릴기 또는 이들의 유도체) : Sn(SR')₂ 및 Ge(SR")₂ (여기서 R"은 알킬, 페닐 또는 나프틸기 또는 이들의 유도체)을 포함한다.

옥시금속기의 예는 VO, MnO 및 TiO를 포함한다.

이제, 본 발명의 근적외선흡수제를 사용하는 기록 및 표시물질을 이하 설명한다.

기록중에 화학식(I)의 1,2-나프탈로시아닌유도체를 함유하는 광기록매체에 있어서 기록층에 함유된 1,2-나프탈로시아닌유도체는 다음의 화학식(II)로 표현된 바와 같이 각각의 나프탈렌고리의 α-위치에 치환기를 지니는 것이 적당하다.



여기서 Y¹, Y², Y³ 및 Y⁴는 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기 또는 아르알킬기를 독립적으로 표현하며 이들 치환기의 각각은 하나 이상의 할로겐원자, 알콕시기, 알콕시알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기 또는 시클로알킬기와 치환된다.

당연히 α-위치외의 다른 위치에 각각의 나프탈렌고리는 화학식(I)에서 규정한 바와 유사한 치환기를 지닌다.

α -치환기군의 사용에 적합한 알킬기의 예는 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 벤질, 4-부틸벤질, 4-옥틸벤질, 4-시클로헥실벤질, 4-부틸시클로헥실벤질, 페네틸 및 시클로헥실메틸기와 같은 4~20의 탄소수를 지니는 직사슬 또는 가지 탄화수소라디칼을 포함한다.

α -치환기군으로서 사용에 적합한 알콕시기의 예를 부톡시, 3-에틸프로폭시, 헥실옥시, 옥틸옥시, 운데실옥시, 메톡시에톡시, 에톡시에톡시, 부톡시에톡시, 에톡시프로폭시, 페녹시에톡시, 에톡시에톡시에톡시, 메톡시에톡시에톡시에톡시, 메톡시프로폭시프로폭시, 시클로헥실옥시 및 4-부틸시클로헥실옥시기를 포함한다.

α -치환기군으로서 사용에 적합한 알킬티오기의 예는 부틸티오, 헥실티오, 옥틸티오, 노닐티오, 시클로헥실티오, 4-부틸시클로헥실티오, 에톡시에틸티오 및 2,3-디에톡시프로필티오기를 포함한다.

α -치환기군으로서 사용에 적합한 아릴옥시기의 예는 페녹시, 4-부틸페녹시, 3,4-디부틸페녹시, 4-옥틸페녹시, 노닐페녹시, 나프톡시, 부틸나프톡시 및 4-부틸시클로헥실페녹시기와 같은 전체 7~20의 탄소 및 산수소를 지니는 아릴옥시기를 포함한다.

α -치환기군으로서 사용에 적합한 아릴티오기의 예는 페닐티오, 4-부틸페닐티오, 옥틸페닐티오, 나프틸티오 및 부틸나프틸티오기와 같은 전체 7~20의 탄소 및 황원자를 지니는 아릴티오기를 포함한다.

본 발명에 따라서 근적외선흡수제를 사용하는 광기록매체를 생성하기 위해, 근적외선흡수제를 투명 기판상에 도포 또는 증착된다. 도포방법에 따라서 근적외선흡수제의 0.05~20중량%, 바람직하게 0.5~20중량%와 결합수지의 20중량%이하 바람직하게 0%를 용매에 용해하고 결과용액을 스핀도포장치로 기판에 도포한다. 증착방법에 따라서, 근적외선흡수제를 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ torr의 압력 및 100~300°C의 온도에서 기판상에 침전시킨다.

상기 기판은 임의의 투명수지로 형성되며, 적합한 수지로는, 예를 들면, 아크릴수지, 폴리에틸렌수지, 염화비닐수지, 염화비닐리덴수지, 폴리카보네이트수지, 에틸렌수지, 폴리올레핀공중합체수지, 염화비닐공중합체수지, 염화비닐리덴공중합체수지 및 스티렌공중합체수지를 포함한다.

또한, 기판은 열경화 또는 자외선경화수지로 표면처리될 수 있다.

도포목적에 적합한 용매로는 예를 들면, 디클로로메탄, 클로로포름, 4염화탄소, 테트라클로로에틸렌 및 디클로로디플루오르에탄과 같은 할로겐화탄화수소 : 테트라히드로푸란 및 디에틸에테르 같은 에테르류 : 아세톤 및 메틸에틸케톤 같은 케톤류 : 메탄올, 에탄올 및 프로판올 같은 알콜류 : 메틸셀로솔브 및 에틸셀로솔브같은 셀로솔브류 : 헥산, 시클로헥산, 옥탄, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 같은 탄화수소를 포함한다.

화합식(1)의 1,2-나프탈로시아닌 유도체를 사용하는 근적외선 흡수필터를 생성하기위해 다양한 방법을 사용하여 예를 들면, 화합식(1)의 화합물과 수지를 혼합하고 혼합물을 성형: 수지단량체와 화합식(1)의 화합물과의 혼합물을 주형에 쏟아붓고 단량체를 중합 : 화합식(1)의 화합물과의 수지성형을 염색하여 완성시키거나 화합식(1)의 화합물을 기판물질의 표면에 도포하거나 증착시켜 실현될 수 있다.

이런 필터의 기본물질로서 투명수지를 사용하며 적당한 수지로는 예를 들면, 폴리스티렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 같은 열가소성 수지 : CR-39(PPGIInd, 제품), MR-3(미쯔이도오아프가가꾸 가부시기가이샤 제품), MR-6(미쯔이도오아프가가꾸 가부시기가이샤 제품)같은 열경화성수지로 포함한다.

또한, 화합식(1)의 1,2-나프탈로시아닌유도체를 네마틱액정, 스멕틱액정 및 콜레스테릴액정과 같은 액정물질과 혼합하여 표시물질을 생성할 수 있다. 이들 표시물질은 게스트-호스트형표시, 액정패널(여기서 근적외선흡수제는 액정과 결합되며 화상은 레이저비임으로 기록된다.)등에 사용된다.

본 발명을 다음의 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[실시예 3]

6-아밀-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 아세트산구리의 5중량부를 200중량부의 N,N-디메틸아미노에탄올 및 10중량부의 DBU로 혼합한다. 혼합물을 환류하여 가열하여 반응을 실행하고 다음 5%의 염산 수용액에 붓는다. 침전된 결정을 여과하여 분리하고 정제한다.

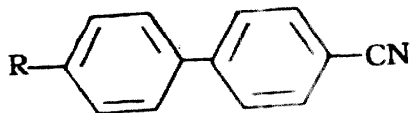
이렇게 얻어진 화합물의 원소분석(다음의 표에 도시) 및 FD질량 스펙트럼의 결과에 의해 이것의 분자량은 1,056으로 밝혀지고, 이 화합물은 테트라아밀-1,2-나프탈로시아닌구리로 판정된다.

계산치(%) : C ; 77.28, H ; 6.10, N ; 10.60

실측치(%) : C ; 76.81, H ; 5.98, N ; 10.54

상기 화합물의 1중량부를 100중량부의 벤젠에 용해하고 결과용액을 기판상에 스핀-도포하여 광기록매체를 얻는다. 광기록매체는 60dB의 C/N비율을 나타내며 특시, 고감도를 지닌다.

[실시예 2]



일반식 (여기서 R은 알킬기)의 알킬시아노비페닐액정물질을 사용하고 실시예 1에서 얻은 1,2-나프탈로시아닌유도체의 0.7중량%를 그 속에 결합시켜 액정패널을 만든다. 비교하기 위해서, 1,2-나프탈로시아닌유도체가 결합되지 않는 액정패널을 또한 제조한다. 양쪽의 액정패널에 대한 액정치의 두께는 10 μm 이다.

본 발명의 액정패널은 종래의 액정패널보다 기록선폭을 크게 한다. 레이저출력이 20mW 일 때, 본 발명의 액정패널을 광편이 2cm/sec의 광편주행속도로 160 μm 폭의 선을 기록하도록 하게 한다.

상기 1,2-나프탈로시아닌유도체는 알킬시아노비페닐액정 물질내에 대략 2중량%이하의 농도로 용해될 수 있으며 다양한 기후성테스트에서 이것은 매우 긴 수명을 지니는 것이 밝혀졌다.

특히, 1,2-나프탈로시아닌유도체를 함유한 액정물질을 캡슐속에 채워 100시간동안 직사광선하에 방치한 후에 액정물질의 흡수도와 흡수스펙트럼을 시험하면 아무런 변화도 관측되지 않아 1,2-나프탈로시아닌유도체는 매우 안정한 것으로 관측된다.

[실시예 3]

실시예 1에서 얻은 1,2-나프탈로시아닌유도체의 1중량부를 10중량부의 클로로포름에 용해하고 이 용액을 유리기판상에 도포하여 근적외선흡수필터를 형성한다. 이 필터는 매우 우수한 내후성을 지닌다.

[실시예 4]

3-헥실-4-메틸-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 아세트산니켈의 5중량부를 200중량부의 N,N-디메틸아미노에탄올 및 10중량부의 DBU와 혼합한다. 이 혼합물을 환류하에 가열하여 반응을 실행하고 다음, 5% 염산수용액을 쏟아붓는다. 침전된 결정은 여과하여 분리하고 정제한다.

이렇게 얻어진 화합물의 원소분석결과를 다음의 표에 제시하였다. 또한, 이것의 FD 질량스펙트럼에서 이것의 분자량은 1,164로 밝혀지므로 이 화합물은 테트라헥실-테트라메틸-1,2-나프탈로시아닌니켈로 판정된다.

계산치(%) : C ; 78.41, H ; 6.93, N ; 9.62

실측치(%) : C ; 78.91, H ; 6.89, N ; 9.58

상기 화합물의 1중량부를 100중량부의 벤젠에 용해하고 결과용액을 기판상에 스핀-도포하여 광기록매체를 얻는다. 이 광기록매체는 60dB의 C/N비율을 나타내고 특히, 고감도를 지닌다.

[실시예 5]

3-옥틸-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 3염화바나듐의 5중량부를 50중량부의 1-클로로나프탈렌과 혼합한다. 이 혼합물을 230 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하여 반응을 실행하고 다음 50% 에탄올수용액에 붓는다. 침전된 고체를 실리카겔크로마토그래피로 분리하여 테트라옥틸바나딜옥시-나프탈로시아닌을 얻는다.

이렇게 얻어진 화합물의 화합구조는 이것의 원소분석(이하표) 및 이것의 FD 질량스펙트럼(분자량 1,228)을 기초로 하여 확인된다.

계산치(%) : C ; 78.21, H ; 7.22, N ; 9.12

실측치(%) : C ; 78.30, H ; 7.52, N ; 9.08

상기 화합물의 1중량부를 100중량부의 벤젠에 용해하고, 결과 용액을 기판상에 스핀-도포하여 광기록매체를 얻는다. 기록이 반도체레이저로 780nm에서 만들어지면, 이 광기록매체는 8nW의 전력에서 60dB의 C/N비율을 나타낸다. 기록이 0.5mW의 광비임으로, 1,000,000회 재생된 후에도 아무런 변화가 관측되지 않으며 또한 광기록매체를 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 및 80%의 상대습도에서 1,000시간 방치한 후에도 기록재생은 간섭되지 않는다.

[실시예 6]

7-헥실-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 바나딜옥시아세틸아세토네이트의 6중량부를 200중량부의 N,N-디메틸아미노에탄올 및 10중량부의 DBU와 혼합한다. 이 혼합물을 환류하에 가열하여 반응을 실행하고 다음 5% 염산수용액에 붓는다. 침전된 결정은 여과하여 분리하고 정제한다.

이렇게 얻은 화합물의 원소분석결과를 다음표에 제시하였다. 이 화합물은 바나딜옥시 테트라헥실-1,2-나프탈로시아닌으로 판정된다.

계산치(%) : C ; 77.47, H ; 6.50, N ; 10.04

실측치(%) : C ; 77.40, H ; 6.39, N ; 9.98

상기 화합물의 1중량부를 100중량부의 옥탄에 용해하고 결과의 용액을 기판상에 스핀-도포하여 광기록매체를 얻는다. 이 광기록매체는 고감도를 지닌다.

[실시예 7]

3-옥틸-7-tert-부틸-1,2-나프탈렌디니트릴의 25중량부와 3염화바나듐의 6중량부와 몰리브덴산암모늄의 1중량부를 100중량부의 클로로나프탈렌과 혼합한다. 이 혼합물을 환류하에 가열하여 반응을 실행

한 다음, 용매로서 벤젠 및 헥산의 혼합물을 사용하는 실리카겔크로마토그래피를 받게 하여 10중량부의 테트라옥틸테트라부틸-1,2-나프탈로시아닌옥시바나듐을 얻는다.

이렇게 얻어진 화합물의 원소분석결과를 다음표에 나타내었다.

계산치(%) : C ; 79.36, H ; 8.32, N ; 7.71

실측치(%) : C ; 79.01, H ; 8.08, N ; 7.68

상기 화합물의 1중량부를 100중량부의 옥탄에 용해하고 결과의 용액을 기판상에 스핀-도포하여 광기록매체를 얻는다. 이 광기록매체는 고반사율과 감도 및 안정성을 지닌다.

[실시에 8]

7-에톡시-4-메틸-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 아세트산니켈의 5중량부를 200중량부의 N,N-디메틸아미노에탄올 및 10중량부의 DBU와 혼합한다. 이 혼합물의 환류하에 가열하여 반응을 실행하고 다음 5% 염산수용액에 붓는다. 침전된 결정은 여과하여 분리하고 정제한다.

이렇게 얻어진 화합물의 원소분석결과를 아래표에 제시한다.

계산치(%) : C ; 71.79, H ; 4.82, N ; 11.16

실측치(%) : C ; 71.90, H ; 4.88, N ; 10.92

상기 화합물의 5중량부를 1,000중량부의 폴리카보네이트수지와 혼합하고, 결과의 혼합물을 고온성형하여 필터를 형성한다. 이 필터는 700~850nm범위의 파장내광을 효과적으로 흡수한다.

[실시에 9]

3-옥틸옥시-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 3염화바나듐의 5중량부를 500중량부의 클로로나프탈렌과 혼합한다. 이 혼합물을 가열하여 반응실행한 다음, 반응생성물을 에탄올 및 염산수용액으로 씻어, 테트라옥틸바나듐옥시나프탈로시아닌을 얻는다.

이렇게 얻어진 화합물의 원소분석결과를 아래표에 제시한다.

계산치(%) : C ; 74.34, H ; 6.86, N ; 8.67

실측치(%) : C ; 74.02, H ; 6.90, N ; 8.59

상기 화합물의 5중량부를 1,000중량부의 폴리스티렌수지와 혼합하고 결과의 혼합물을 고온성형하여 필터를 형성한다. 이 필터는 700~850nm의 파장범위 내광을 효과적으로 흡수한다.

[실시에 10]

3-페닐티오-7-헥실-1,2-디시아노나프탈렌의 25중량부와 바나듐옥시아세틸아세토네이트의 6중량부를 200중량부의 N,N-디메틸아미노에탄올 및 10중량부의 DBU와 혼합한다. 이 혼합물을 환류하에 가열하여 반응을 실행하고 다음 5% 염산수용액에 붓는다. 침전된 결정을 여과하여 분리하고 정제한다.

이렇게 얻어진 화합물의 원소분석결과를 다음표에 나타내었다. 이 화합물은 바나듐옥시 테트라페닐티오테트라헥실-1,2-나프탈로시아닌으로 판명된다.

계산치(%) : C ; 74.44, H ; 5.73, N ; 7.27

실측치(%) : C ; 74.32, H ; 5.84, N ; 7.01

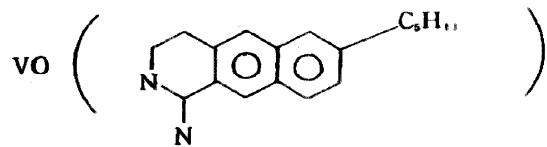
상기 화합물의 2중량부를 100중량부의 폴리에스테르수지와 혼합하고 결과의 혼합물을 고온성형하여 막을 형성한다. 이 막은 700~850의 파장범위내광을 효과적으로 흡수한다.

전술한 실시예에서 얻은 몇가지의 화합물에 관한 용액 및 막형태내 각 화합물의 흡수최대(λ_{max}), 막형태내 각 화합물의 최대반사율, 각 화합물의 내구성을 평가한다. 이렇게 얻어진 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 종래의 흡수제가 동일방법으로 평가된 3개의 비교실시예의 결과를 표 1에 나타내었다.

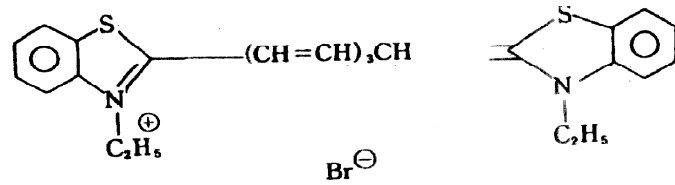
[표 1]

	λ_{max}		최대반사율 (6) (nm)/(%)	내습성	내열성
	용액 (4)	막 (6)			
[본 발명의 화합물]					
실시에 1	710	755	760/22	○	○
" 4	710	750	800/26	○	○
" 5	730	765	800/31	○	○
" 6	740	760	780/27	○	○
[종래 흡수제]					
비교실시에 1(1)	806	820	830/15	○	○
" 2(2)	740	780	830/25	×	×
" 3(3)	678 (5)	710 (7)	720/35 (7)	○	○

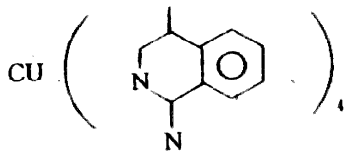
주의 : (1) 일본국 특개소 제25886/`86에 설명된 흡수제(실시예 1)



(2) 일본국 특개소 제112790/`83에 설명된 흡수제(실시예 3)



(3) 일본국 특개소 제36490/`83에 설명된 흡수제



(4) 클로로포름용액

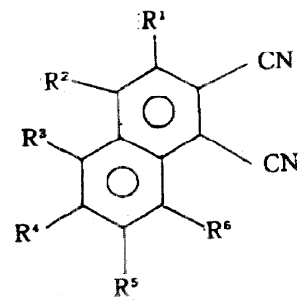
(5) 클로로나프탈렌용액

(6) 5° 의 각도로 측정된 스피노도된 막에서 반사된 광

(7) 증착으로 형성된 막

[실시예 11~82]

이들 실시예에서, 일반식(V)의 전체 50의 중간물(1~50의 중간물을 표 2에 제시)을 사용한다.



이들 중간물의 1~4를 사용하여, 전술한 실시예에서 설명한 동일방법으로 다양한 1,2-나프탈로시아닌유도체를 합성한다. 각각의 실시예에 사용된 중간물, 금속 및 반응조건과 용액내 결과의 화합물의 흡수최대(λ_{max})를 표 3에 나타내었다.

[표 2]

중간물	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶
1	n-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H
2	C ₆ H ₅	CH ₃	H	H	C ₆ H ₁₁	H
3	tert-C ₄ H ₉	H	H	-C ₆ H ₅	H	H
4	n-C ₁₁ H ₂₃	H	H	H	H	CH ₃
5	-C ₆ H ₄ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H
6	-CH ₂ C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	H	H	H	H	H
7	-CH ₂ C ₆ H ₄ C ₆ H ₁₀ C(CH ₃) ₃	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2- \end{array}$	H	H
8	C ₆ H ₁₃	C ₇ H ₁₅	H	C ₂ H ₅	H	H
9	C ₄ H ₉	H	H	-CH ₂ H ₁₇	H	H
10	H	H	H	-CH ₂ C ₆ H ₁₀ C ₆ H ₅	H	H
11	H	H	H	-C ₆ H ₁₀ C ₆ H ₇ -	H	H
12	-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H
13	n-C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	H	H	H	H
14	-C ₆ H ₅ -		H	H	H	H
15	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H
16	H	H	C ₆ H ₁₃	H	C ₂ H ₅	H
17	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇
18	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	H	H	H	H
19	H	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	-C ₆ H ₂₁ (mix)	H
20	-CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	tert-C ₆ H ₅	H
21	-CH ₂ CHC ₆ H ₅ -CH ₂ CH ₂ -		H	H	H	H
22	-C ₂₀ H ₄₁	H	H	H	H	H
23	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃
24	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₁₅
25	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
26	OCH ₃	H	H	H	H	H
27	OC ₆ H ₁₇ (n)	H	H	H	H	H
28	OCH ₂ -C ₆ H ₅	H	H	H	H	H
29	OCH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	H	H	H	H	OCH ₃
30	OCH ₂ C ₆ H ₄ C ₆ H ₁₁	H	OCH ₃	H	H	H
31	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	H	H	H	OCH ₃	H
32	OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	H	H	H	OC ₆ H ₁₇	H
33	H	H	H	H	OCH ₂ C ₆ H ₅	H
34	H	OCH ₃	H	H	H	H
35	H	H	H	-OCH ₂ CH ₂ O-		H
36	C ₆ H ₁₇	H	H		OC ₂ H ₅	H
37	C ₆ H ₁₇	H	H	-O-CH ₂ -O-		H
38	-CH ₂ CH(C ₆ H ₅)CH ₂ CH ₂ -		H	H	OC ₆ H ₁₇	H
39	C ₆ H ₅	H	H	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H
40	C ₆ H ₁₇	H	H	-O-CH ₂ CH ₂ O-		H
41	SCH ₃	H	H	H	SCH ₃	H
42	SC ₆ H ₁₇ (n)	H	H	H	H	SCH ₃
43	SC ₆ H ₅ C ₆ H ₅	H	H	H	H	H
44	SC ₁₀ H ₇	H	H	H	H	H
45	SC ₄ H ₉	H	H	H	Cl	Cl
46	SC ₆ H ₁₁	SCH ₃	H	H	H	H
47	SC ₂ H ₅ SC ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	H	H	H	H	H
48	SC ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	H	H	H	H	H
49	N(C ₆ H ₁₇) ₂	H	H	H	H	H
50	N(C ₆ H ₅) ₂	H	H	H	H	H

[표 3]

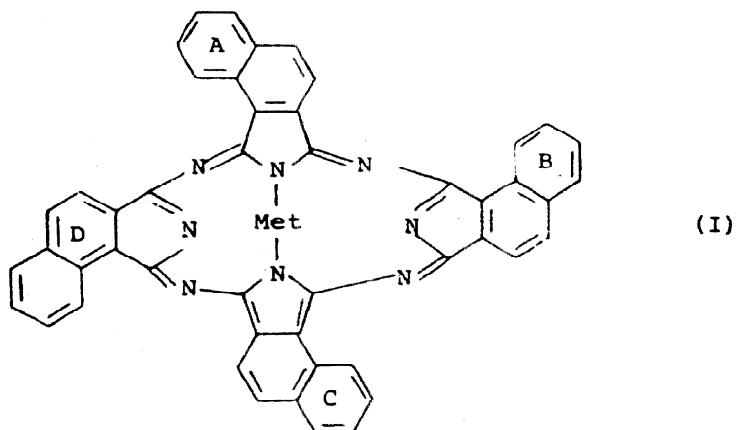
실시예	중간물	금 속	반 응 조 건	λ_{max}
11	1	Zn(acac) ₂	N, N-디에틸아미노 에탄올/DBU 내 환류	719
12	1	CuCl	"	703
13	1	Ni(OAc) ₂	"	703
14	1	Co(OAc) ₂	"	703
15	2	Ni(OAc) ₂	"	702
16	2	FeCl ₃	"	702
17	2	Na	"	702
18	2	H ₂	실시예 17의 화합물을 가수분해	720
19	1, 3	VO(acac) ₃	우레아내 200℃에서 가열	720
20	1	SnCl ₄	케놀렌/트리부틸아민/DBU 내 반응시킨	719
21	1	SnCl ₄	"	715
22	1	실시예 20의 화합물을 가수분해	"	710
23	1	실시예 21의 화합물을 가수분해	"	712
24	1	실시예 20의 화합물을 PhMgBr과 반응시킨	"	713
25	1	실시예 22의 화합물을 (CH ₃) ₂ CCH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ COCl와 반응시킴	"	740
26	1	실시예 22의 화합물을 염화트라이메틸실릴기와 반응시킴	"	710
27	1	실시예 23의 화합물을 염화트라이메틸실릴기와 반응시킴	"	715
28	1	GeCl ₄	케놀렌/트리부틸아민/DBU 내 반응시킨	712
29	1	실시예 28의 화합물을 가수분해	"	715
30	1	실시예 29의 화합물을 티오세놀과 반응시킴	"	712
31	3	TiCl ₄	케놀렌/DBU 내 반응시킴	720
32	4	AlCl ₃	"	"
33	5	Cr(OAc) ₃	"	"
34	6	PdCl ₂	N, N-디에틸아미노 에탄올 내 환류시킴	719
35	7	RhCl ₃	"	"
36	8	CuCl	"	709
37	9	"	"	709
38	10	MnCl ₂	"	800
39	11	Mn(OAc) ₂	"	800
40	12	Mn(acac) ₃	"	810
41	13	VO(acac) ₃	"	718
42	14	"	"	715
43	15	"	"	721
44	1, 2, 3, 4	"	"	720
45	16	"	"	715
46	17	"	"	720
47	18	VCl ₃	프로코나노-알칸에서 3시간 환류시킴	719
48	19	"	"	710
49	20	"	"	718
50	21	"	"	720
51	22	"	"	720
52	23	"	"	710
53	24	"	"	709
54	25	"	"	709
55	26	"	"	750
56	27	"	"	750
57	28	"	"	748
58	29	"	"	755
59	30	"	"	755
60	31	"	"	760
61	32	"	"	760
62	33	"	"	735
63	34	"	"	730
64	35	"	"	730
65	36	"	"	740
66	37	"	"	740
67	38	"	"	735
68	39	"	"	740
69	40	"	"	740
70	41	"	"	785
71	42	"	"	785
72	43	"	"	785
73	44	"	"	780
74	45	"	"	780
75	46	"	"	785
76	47	"	"	780
77	48	"	"	780
78	49	"	"	800
79	50	"	"	800
80	27	CuCl	클로로 나프탈렌/DBU에서 환류시킴	720
81	27	NiCl ₂	"	720
82	44	CuCl	"	750

상기 기술한바, 본 발명의 근적외선흡수제는 우수한 내습성, 내열성 및 내광성을 지닐뿐만 아니라 다양한 수지와와의 상용성이 우수하며 또한, 본 발명의 근적외선흡수제를 사용하는 기록 및 표시물질은 고감도와 우수한 내구성을 지닌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

근적외선흡수제는 일반식(I)의 1,2-나프탈로시아닌유도체를 포함하며, 여기서 A, B, C 및 D로 표현된 나프탈렌고리는 치환 또는 비치환된 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 알킬아미노기, 디알킬아미노기, 아릴기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴아미노기 및 할로겐 원자에서 선택된 1~6치환기를 독립적으로 지니며 치환기는 서로 연결되고, Met는 2개의 수소원자, 2가 금속원자, 1치환된 3가금속원자, 2치환된 4가금속원자 또는 옥시금속기를 표현하는 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선 흡수제.

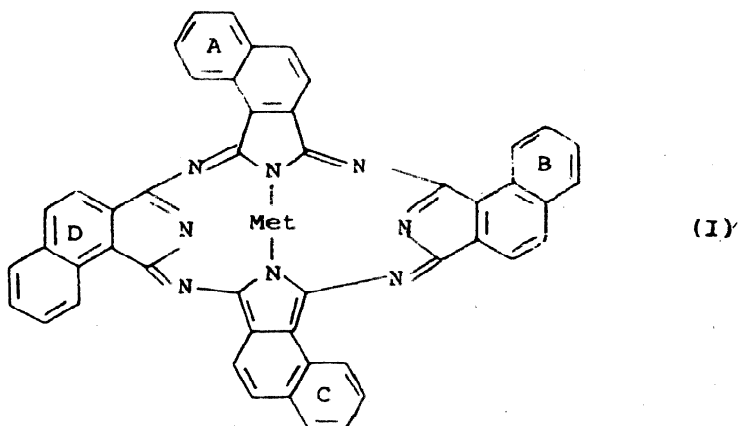


청구항 2

광기록매체는 이들의 기록층내 청구항 1의 근적외선흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 3

제2항에 있어서, 여기서 1,2-나프탈로시아닌유도체는 식(II)로 표현된 바와 같이 각각의 나프탈렌고리의 α -위치에 치환기를 지니며,



여기서 Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 는 알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬리오기, 아릴티오기, 아릴티오기 또는 아르알킬기를 독립적으로 표현하여 이들 치환기군의 각각은 하나 이상의 할로겐 원자, 알콕시기, 알콕시알콕시기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴티오기 또는 시클로알킬기와 치환되며 각각의 나프탈렌고리는 α -위치 이외의 위치에 식(I)에 규정한 것과 유사한 0~5의 치환기를 독립적으로 지니며 Met는 2개의 수소원자, 2가금속원자, 1치환된 3가금속원자, 2치환된 4가금속원자 또는 옥시금속기를 표현하는 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 4

제3항에 있어서, α -치환기군 Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 에 존재하는 산소, 황 및 탄소원자의 전체수는 4~20인 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 5

제3항에 있어서, α -치환기군 Y^1 , Y^2 , Y^3 및 Y^4 는 알킬기, 아르알킬기, 시클로알킬알킬기 또는 시클로알킬아르알킬기이며 탄소원자의 전체수는 4~20인 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 6

제5항에 있어서, 여기서, 1,2-나프탈로시아닌유도체의 각각의 나프탈렌고리의 α -위치 이외의 위치에 존재하는 모든 치환기는 알킬기, 아르알킬기, 시클로알킬알킬기 또는 시클로알킬아르알킬기인 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 7

근적외선흡수 필터는 청구항 1의 근적외선흡수제를 함유하는 것을 특징으로 하는 1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.

청구항 8

표시물질은 청구항 1항의 근적외선흡수제 및 액정물질의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는

1,2-나프탈로시아닌 근적외선흡수제 및 그것을 이용한 기록/표시물질.