



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101154408 B

(45) 授权公告日 2011.02.09

(21) 申请号 200710161375.6

C09B 45/00(2006.01)

(22) 申请日 2007.09.28

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2006-265692 2006.09.28 JP
2007-106459 2007.04.13 JP

JP 特开 2001-158862 A, 2001.06.12, 说明书全文.

审查员 封志强

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 渡边康介 片山和俊 桥爪太郎

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

G11B 7/246(2006.01)

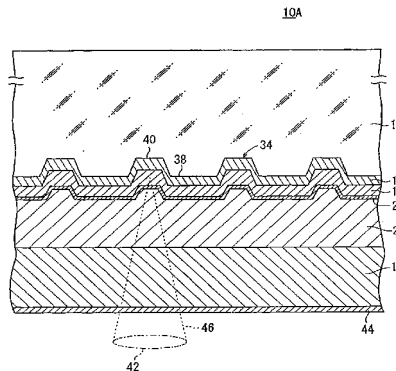
权利要求书 5 页 说明书 33 页 附图 2 页

(54) 发明名称

光学信息记录介质和偶氮-金属配合物染料

(57) 摘要

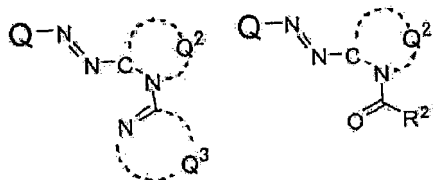
一种光学信息记录介质,它具有能够通过波长为 440nm 或更小的激光进行辐照而在其上记录信息的 WORM- 类型记录层,其中,所述 WORM- 类型记录层包括至少一种由金属离子(或金属氧化物离子)和下列结构式(I-1)或(I-2)表示的偶氮染料获得的偶氮-金属配合物染料,在结构式(I-1)或(I-2)中,Q 表示碳环基团或杂环基,Q²和 Q³独立地表示形成含氮杂环的原子团,而 R²表



(I-1)

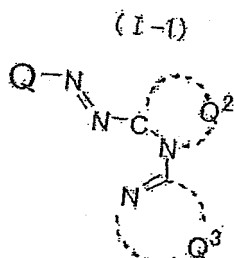
(I-2)

示取代基。



1. 一种光学信息记录介质,其包括透明盘状衬底和记录层,所述衬底具有磁道间距为50至500nm的预槽,在所述记录层上通过用波长为440nm或更小的激光辐照而记录信息,其中

所述记录层包括至少一种由金属离子或金属氧化物离子和下列结构式(I-1)表示的偶氮染料获得的偶氮-金属配合物染料:

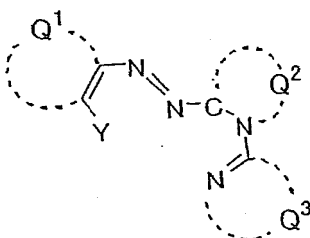


其中,Q表示碳环基团或杂环基,Q²和Q³独立地表示形成含氮杂环的原子团。

2. 根据权利要求1所述的光学信息记录介质,其中

所述记录层包括至少一种由金属离子或金属氧化物离子和下列通式(1)所表示的偶氮染料获得的偶氮-金属配合物染料:

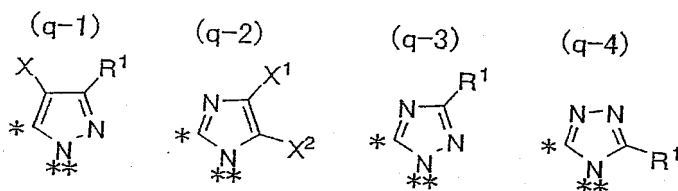
通式(1)



其中,Q¹表示形成碳环或杂环的原子团,Q²和Q³独立地表示形成含氮杂环的原子团,而Y表示能够与金属离子配位的基团。

3. 根据权利要求2所述的光学信息记录介质,其中

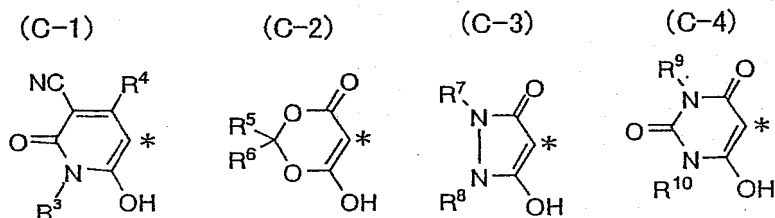
所述由Q²形成的含氮杂环由下列结构式(q-1)至(q-4)中的一个表示:



其中,每一个星号*都表示杂环与-N=N-基团结合的位置,每一个双星号**都表示杂环与所述的由Q³形成的含氮杂环结合的位置,X、X¹和X²独立地表示取代基,而R¹表示氢原子或取代基。

4. 根据权利要求3所述的光学信息记录介质,其中

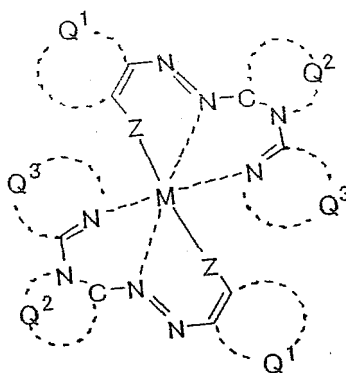
所述由Q¹形成的碳环或杂环是苯环、吡啶环或由下列结构式(C-1)至(C-4)中的一个表示的环:



其中,每一个星号*都表示所述环与偶氮基(-N=N-基)结合的位置, R^3 至 R^{10} 独立地表示氢原子或取代基,并且相邻取代基可以结合形成环,并且

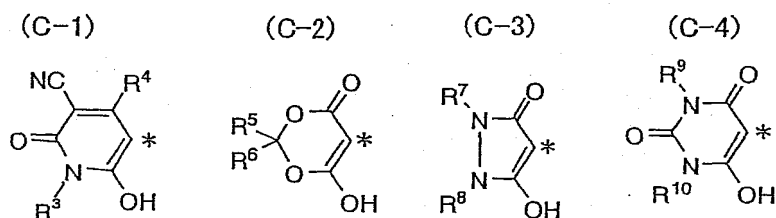
当所述的由 Q^1 形成的杂环是由结构式(C-1)至(C-4)中的一个表示的所述环时,所述Y在结构式(C-1)至(C-4)中为羟基。

5. 根据权利要求3所述的光学信息记录介质,其中所述偶氮-金属配合物染料由下列通式(2)表示:
通式(2)



其中, M 表示金属离子或金属氧化物离子, Q^1 表示形成碳环或杂环的原子团, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂环的原子团,而 Z 表示由所述 Y , $Y = ZH$,除去氢原子而得到的基团。

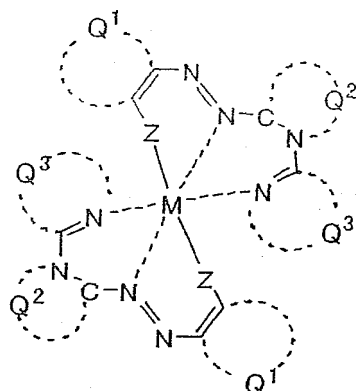
6. 根据权利要求2所述的光学信息记录介质,其中所述由 Q^1 形成的碳环或杂环是苯环、吡啶环或由下列结构式(C-1)至(C-4)中的一个表示的环:



其中,每一个星号*都表示所述环与偶氮基(-N=N-基)结合的位置, R^3 至 R^{10} 独立地表示氢原子或取代基,并且相邻取代基可以结合形成环,并且

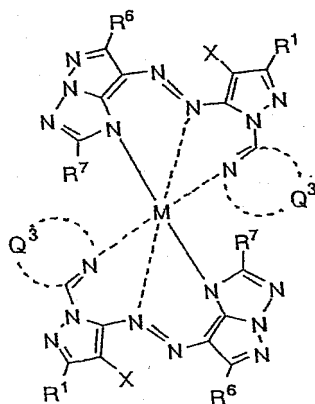
当所述的由 Q^1 形成的杂环是由结构式(C-1)至(C-4)中的一个表示的所述环时,所述Y在结构式(C-1)至(C-4)中为羟基。

7. 根据权利要求 6 所述的光学信息记录介质, 其中
 所述偶氮 - 金属配合物染料由下列通式 (2) 表示:
 通式 (2)

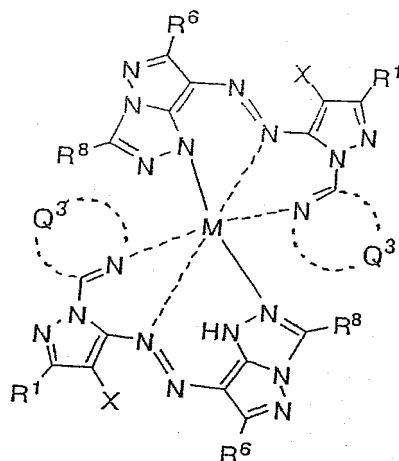


其中, M 表示金属离子或金属氧化物离子, Q^1 表示形成碳环或杂环的原子团, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂环的原子团, 而 Z 表示由所述 Y, $Y = ZH$, 除去氢原子而得到的基团。

8. 根据权利要求 7 所述的光学信息记录介质, 其中
 所述偶氮 - 金属配合物染料由下列通式 (3) 或 (4) 表示:
 通式 (3)

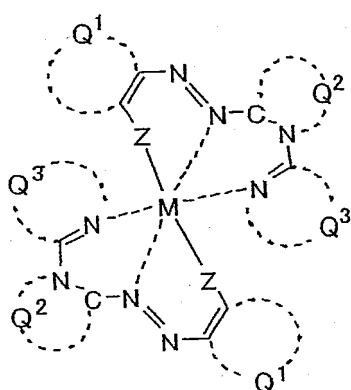


通式 (4)



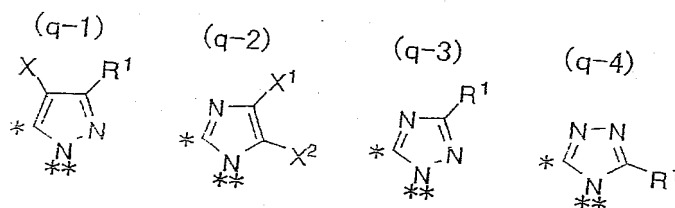
其中, M 表示金属离子或金属氧化物离子, Q³ 表示形成含氮杂环的原子团, X 表示取代基, 而 R¹、R⁶、R⁷ 和 R⁸ 独立地表示氢原子或取代基。

9. 根据权利要求 2 所述的光学信息记录介质, 其中所述偶氮-金属配合物染料由下列通式 (2) 表示:
通式 (2)



其中, M 表示金属离子或金属氧化物离子, Q¹ 表示形成碳环或杂环的原子团, Q² 和 Q³ 独立地表示形成含氮杂环的原子团, 而 Z 表示由所述 Y, Y = ZH, 除去氢原子而得到的基团。

10. 根据权利要求 1 所述的光学信息记录介质, 其中所述由 Q² 形成的含氮杂环由下列结构式 (q-1) 至 (q-4) 中的一个表示:



其中, 每一个星号 * 都表示杂环与 -N=N- 基团结合的位置, 每一个双星号 ** 都表示杂环与所述的由 Q³ 形成的含氮杂环结合的位置, X、X¹ 和 X² 独立地表示取代基, 而 R¹ 表示氢

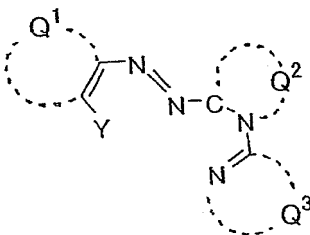
原子或取代基。

11. 根据权利要求 1 所述的光学信息记录介质,其中
在所述偶氮-金属配合物染料中的所述金属离子是铜离子、铁离子或锰离子。

12. 根据权利要求 1 所述的光学信息记录介质,其中
反射层和含染料记录层按此顺序层叠在所述具有磁道间距为 50 至 500nm 的预槽的衬底的形成有预槽的表面上。

13. 一种偶氮-金属配合物染料,其由金属离子或金属氧化物离子和下列通式 (1) 所表示的偶氮染料获得:

通式 (1)



其中, Q¹ 表示形成碳环或杂环的原子团, Q² 和 Q³ 独立地表示形成含氮杂环的原子团, 而 Y 表示能够与金属离子配位的基团。

光学信息记录介质和偶氮 - 金属配合物染料

技术领域

[0001] 本发明涉及使用激光记录 / 再现信息的光学信息记录介质, 具体地涉及具有非常优异的耐光性的偶氮 - 金属配位化合物、适合于使用波长为 440nm 或更小的短波长激光记录 / 再现信息的加热模式 - 类型的光学信息记录介质、以及适合于光学信息记录介质的记录层的偶氮 - 金属配合物染料。

背景技术

[0002] 最近, 高品质电视广播和网络比如互联网已经得到了快速的普及。此外, 鉴于即将来临的 HDTV (高清晰度电视) 广播, 对容易以低成本记录图像信息的大容量记录介质的需要日益增加。尽管能够使用可见激光 (630 至 680nm) 高密度记录的 CD-R 和 DVD-R 在一定程度上已经被确定为大容量记录介质, 但是它们的记录容量对于未来需求是不够大的。因此, 相比于 DVD-R 使用更短波长的激光以实现更高记录密度和更大记录容量的光盘的发展取得了进展。例如, 已经提出了使用 405-nm 蓝色激光的光记录光盘, 该光盘被称作蓝光光盘。

[0003] 在常规的 DVD-R 类型的光盘中, 偶氮 - 金属配合物染料有利于被用作在记录层中的染料化合物 (参见, 日本公开专利公布 11-310728、11-130970、2002-274040 和 2000-168237)。这些偶氮 - 金属配合物染料显示相应于红色激光的吸收波形, 因而不适合于 405-nm 激光。因此, 如在日本公开专利公布 2001-158862 和 2006-142789 中所公开的那样, 已经对用于利用 405-nm 蓝色激光的光记录光盘的偶氮 - 金属配合物染料进行了研究, 以缩短用于 DVD-R 的偶氮 - 金属配合物染料的吸收波长。然而, 在日本公开专利公布 2001-158862 和 2006-142789 中, 尽管描述了含有染料的溶液或膜的最大吸收波长, 但是没有详细描述在光学信息记录介质中的耐光性和记录 / 再现性质, 并且实际的耐储存性和实际的记录 / 再现性质是不知道的。

[0004] 在日本公开专利公布 2001-158862 和 2006-142789 中描述的偶氮 - 金属配合物的膜对在利用蓝色激光的光学信息记录介质中的耐光性和记录 / 再现性质进行了评价。结果, 在耐光性和记录 / 再现性质 (记录灵敏度、2T CNR) 这两者上, 所有的膜都令人不满意。

发明内容

[0005] 鉴于上述问题, 本发明的一个目的是提供具有优异溶解性、优异记录 / 复制性质和非常高耐光性的光学信息记录介质, 具体而言, 能够通过使用波长为 440nm 或更小的激光进行辐照而记录信息的光学信息记录介质, 以及提供有利于形成光学信息记录介质的偶氮 - 金属配合物染料。

[0006] 本发明的另一目的是提供具有优异耐光性和热稳定性的偶氮 - 金属配合物染料。

[0007] 已经考虑到, 为获得具有令人满意的耐光性和再现耐久性的光学信息记录介质, 需要染料本身具有优异的耐光性和热稳定性。在完成本发明的过程中, 发现了再现耐久性和热稳定性之间的关系, 并且已经推测染料层 (记录层) 在利用再现光辐照下被加热, 而且

染料由于温度升高而分解,从而导致再现退化。

[0008] 因此,鉴于形成更刚性的配合物结构以同时提高耐光性和热稳定性,本发明人打算选择能够在电子效应方面产生从金属离子到配体的反馈作用并且形成稳定螯合结构(两个 6-元环)的金属离子和配体,由此提高结合力。

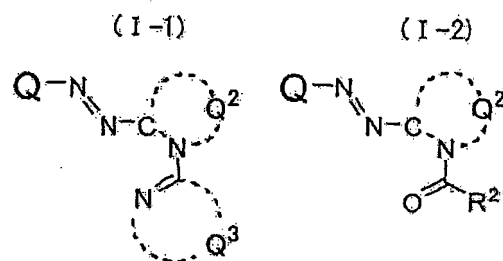
[0009] 作为基于这种观点深入研究的结果,本发明人发现本发明的化合物在耐光性上比常规偶氮-金属配合物染料明显更优异。当基于这种观点设计化合物时,预期该化合物具有过高的热稳定性,因而在光学信息记录介质中具有不适宜的热分解性质和差的灵敏度。然而,本发明的化合物出乎意料地具有恰当的热分解性质和优异的记录灵敏度。

[0010] 已经发现,在使用波长为 440nm 或更小的蓝色激光记录/再现信息的光学信息记录介质中,特殊的偶氮-金属配合物染料对于获得优异的耐光性、溶解性、膜稳定性、记录/再现性质和再现耐久性是有用的。本发明通过所述的发现而得以完成。

[0011] 本发明通过下列特征实现。

[0012] [1] 根据本发明第一方面的光学信息记录介质,包括透明盘状衬底和记录层,所述衬底具有磁道间距为 50 至 500nm 的预槽,并且在所述记录层上通过用波长为 440nm 或更小的激光辐照而记录信息,其中所述记录层包括至少一种由金属离子(或金属氧化物离子)和下列结构式 (I-1) 或 (I-2) 所表示的偶氮染料获得的偶氮-金属配合物染料。

[0013]

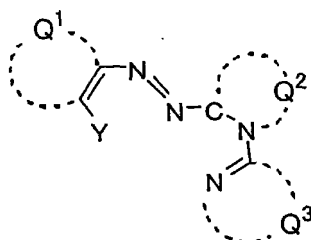


[0014] 在结构式 (I-1) 和 (I-2) 中, Q 表示碳环基团或杂环基, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂环的原子团,而 R^2 表示取代基。

[0015] [2] 根据 [1] 所述的光学信息记录介质,其中所述记录层包括至少一种由金属离子(或金属氧化物离子)和下列通式 (1) 所表示的偶氮染料获得的偶氮-金属配合物染料。

[0016] 通式 (1)

[0017]

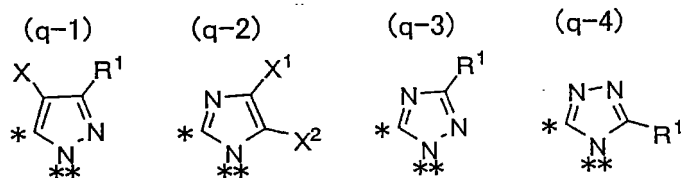


[0018] 在通式 (1) 中, Q^1 表示形成碳环或杂环的原子团, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂环的原子团,而 Y 表示能够与金属离子配位的基团。

[0019] [3] 根据 [1] 所述的光学信息记录介质,其中所述由 Q^2 形成的含氮杂环 由下列结

构式 (q-1) 至 (q-4) 中的一个表示。

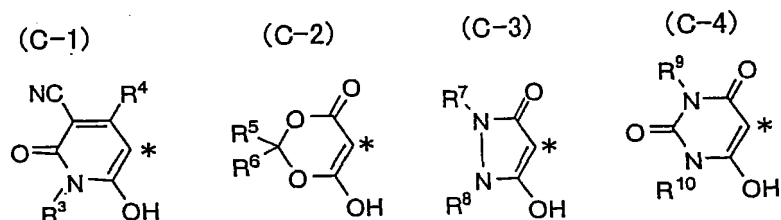
[0020]



[0021] 在结构式 (q-1) 至 (q-4) 中, 每一个星号 * 都表示杂环与 $-N=N-$ 基团结合的位置, 每一个双星号 ** 都表示杂环与所述的由 Q^3 形成的含氮杂环或 $-COR^2$ 基团结合的位置, X 、 X^1 和 X^2 独立地表示取代基, 而 R^1 表示氢原子或取代基。

[0022] [4] 根据 [2] 所述的光学信息记录介质, 其中所述由 Q^1 形成的碳环或杂环是苯环、吡唑环或由下列结构式 (C-1) 至 (C-4) 中的一个表示的环。当由 Q^1 所形成的杂环是由结构式 (C-1) 至 (C-4) 中的一个表示的环时, Y 在该式中为羟基。

[0023]

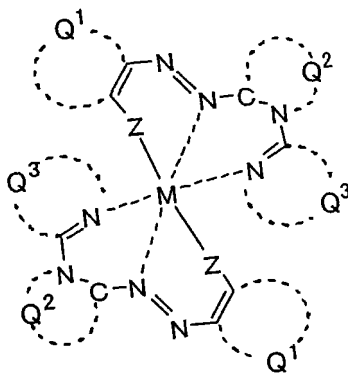


[0024] 在结构式 (C-1) 至 (C-4) 中, 每一个星号 * 都表示所述环与偶氮基 ($-N=N-$ 基) 结合的位置, R^3 至 R^{10} 独立地表示氢原子或取代基, 并且相邻取代基可以结合形成环。

[0025] [5] 根据 [2] 所述的光学信息记录介质, 其中所述偶氮-金属配合物染料由下列通式 (2) 表示。

[0026] 通式 (2)

[0027]

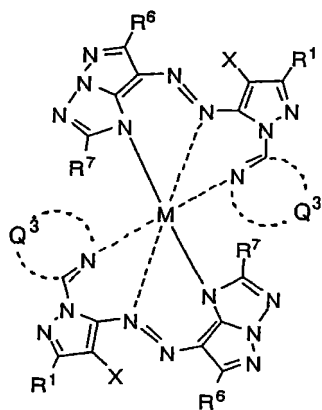


[0028] 在通式 (2) 中, M 表示金属离子 (或金属氧化物离子), Q^1 表示形成碳环或杂环的原子团, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂环的原子团, 而 Z 表示由 Y ($Y = ZH$) 除去氢原子而得到的基团。

[0029] [6] 根据 [3] 或 [5] 所述的光学信息记录介质, 其中所述偶氮-金属配合物染料由下列通式 (3) 或 (4) 表示。

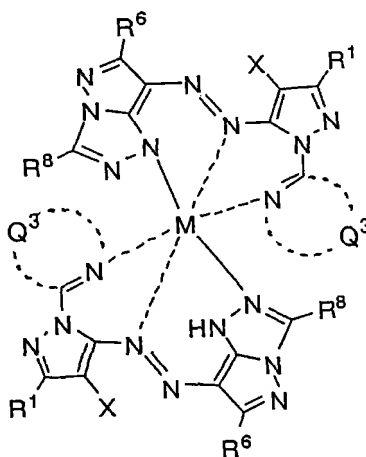
[0030] 通式 (3)

[0031]



[0032] 通式 (4)

[0033]



[0034] 在通式 (3) 和 (4) 中, M 表示金属离子 (或金属氧化物离子), Q^3 表示形成含氮杂环的原子团, X 表示取代基, 而 R^1 、 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地表示氢原子或取代基。

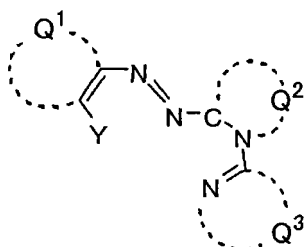
[0035] [7] 根据 [1] 所述的光学信息记录介质, 其中在所述偶氮-金属配合物染料中的金属离子是铜离子、铁离子或锰离子。

[0036] [8] 根据 [1] 所述的光学信息记录介质, 其中反射层和含染料记录层按此顺序层叠在衬底的形成有预槽的表面上, 所述衬底的预槽的磁道间距为 50 至 500nm。

[0037] [9] 根据本发明第二方面的偶氮-金属配合物染料, 由金属离子 (或金属氧化物离子) 和下列通式 (1) 所表示的偶氮染料获得。

[0038] 通式 (1)

[0039]



[0040] 在通式 (1) 中, Q^1 表示形成碳环或杂环的原子团, Q^2 和 Q^3 独立地表示形成含氮杂

环的原子团,而 Y 表示能够与金属离子配位的基团。

[0041] 如上所述,本发明的光学信息记录介质能够利用波长为 440nm 或更小的蓝色激光记录 / 再现信息,并且在耐光性上非常优异。

[0042] 此外,通过使用本发明的偶氮 - 金属配合物染料,能够在记录 / 再现性质不退化的情况下,制备即使在记录之后也具有优异耐光性、再现耐久性和膜稳定性的光学信息记录介质(尤其是,通过使用波长为 440nm 或更小的激光进行辐照而能够记录信息的光学信息记录介质)。

[0043] 本发明的偶氮 - 金属配合物染料具有高的溶解性、耐光性和热稳定性,因而能够用于照相材料、紫外吸收剂、滤色器染料、色变换过滤器、热传递记录材料、油墨等。

[0044] 当结合其中通过说明性实施例显示本发明优选实施方案的附图时,本发明的上述和其它目的、特征和优点将从下列描述中变得更明显。

附图说明

[0045] 图 1 是显示根据实施方案 (1) 的光学信息记录介质的实例的示意性横截面图;以及

[0046] 图 2 是显示根据实施方案 (2) 的光学信息记录介质的实例的示意性横截面图。

具体实施方式

[0047] 下面详细描述本发明的光学信息记录介质和偶氮 - 金属配合物染料。

[0048] 本发明的光学信息记录介质在衬底上具有至少一个记录层,并且可以将信息记录在该记录层上。优选的是,光学信息记录介质还具有光反射层和保护层。

[0049] 在光学信息记录介质中的记录层包括至少一种特殊的偶氮 - 金属配合物染料。

[0050] 下面描述本发明的偶氮 - 金属配合物染料。通过将偶氮染料与金属离子(可以是金属氧化物离子)反应以使该偶氮染料与金属离子配位,从而制备出偶氮 - 金属配合物染料。

[0051] 金属离子的实例包括 Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、Pr、Eu、Yb、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi 和 Th 离子。它们中优选的是过渡金属离子。过渡金属是元素周期表中 IIIIB 到 VIIIIB 族以及 IB 族的元素的离子,它们都具有不完全的 d- 电子壳层。过渡金属没有特别的限制,并且优选 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cr、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt 或 Re,更优选为 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn,进一步优选为 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn,尤其优选为 Fe、Co、Ni 或 Cu。

[0052] 金属离子优选为二价或三价,更优选为二价。二价或三价金属离子的实例包括 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Rh^{3+} 、 Pd^{2+} 、 Ir^{3+} 、 Pt^{2+} 和 Re^{+} 。它们中,优选的是 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} ,更优选的是 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 。在本发明中,鉴于耐光性和记录 / 再现性质,还进一步优选 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 。尤其地,优选 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 。

[0053] 在用于光学信息记录介质的常规偶氮 - 金属配合物染料中,鉴于耐光性, Ni 离子和 Co 离子比 Mn 离子、Cu 离子和 Fe 离子得到了更广泛的应用。然而,在对环境和人类健康

的毒性方面, Cu 离子和 Fe 离子优于 Ni 离子和 Co 离子。对于扩展光学信息记录介质和偶氮-金属配合物染料的使用, 使用低毒金属离子比如 Cu 离子、Zn 离子和 Fe 离子特别有意义。

[0054] 尽管上面显示的偶氮染料在偶氮-胍互变异构平衡中处于偶氮形式, 但是偶氮染料可以处于胍形式。在本发明中, 处于胍形式的染料被认为等于处于偶氮形式的染料。

[0055] 下面描述通式 (I-1) 和 (I-2)。

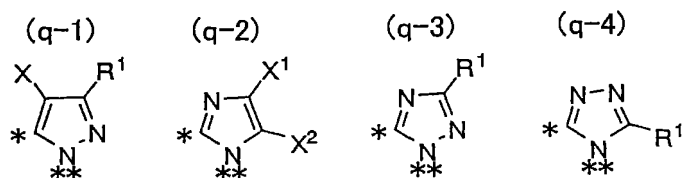
[0056] Q 表示碳环基团或杂环基。Q 优选为由在通式 (1) 中显示的 Q¹ 形成的碳环或杂环。

[0057] Q² 和 Q³ 独立地表示形成含氮杂环的原子团。

[0058] Q² 表示形成含氮杂环的基团。含氮杂环没有特别的限制, 并且可以由 Q²、碳原子和氮原子形成的杂环, 比如吡啶环、吡咯环、咪唑环或三唑环。这些环可以具有取代基, 并且可以形成稠环。

[0059] Q² 表示形成含氮杂环的原子团。由 Q² 形成的含氮杂环基团优选为由下列结构式 (q-1) 至 (q-4) 中的任一个表示, 更优选为由式 (q-1) 或 (q-2) 表示, 并且进一步优选由式 (q-1) 表示。

[0060]



[0061] 在结构式 (q-1) 至 (q-4) 中, 每一个星号 * 表示杂环与 -N=N- 基团结合的位置, 并且每一个双星号 ** 表示杂环与由 Q³ 所形成的含氮杂环或 -COR² 基团结合的位置, X、X¹ 和 X² 独立地表示取代基, 而 R¹ 表示氢原子或取代基。

[0062] 由 X、X¹ 或 X² 独立地表示的取代基没有特别的限制, 并且其实例包括卤素原子; 烷基, 包括环烷基和双环烷基; 烯基, 包括环烯基和二环烯基; 炔基; 芳基; 杂环基; 氰基; 羟基; 硝基; 羧基; 烷氧基; 芳氧基; 甲硅烷氧基; 杂环氧基; 酰氧基; 氨基甲酰氧基; 烷氧基羰基氧基; 芳氧基羰基氧基; 氨基, 包括苯胺基、酰基氨基、氨基羰基氨基、烷氧羰基氨基、芳氧基羰基氨基、氨基磺酰氨基、烷基或芳基磺酰氨基; 巯基; 烷硫基; 芳硫基; 杂环硫基; 氨基磺酰基; 磺基; 烷基或芳基亚磺酰基; 烷基或芳基磺酰基; 酰基; 芳氧基羰基; 烷氧基羰基; 氨基甲酰基; 芳基或杂环偶氮基; 酰亚胺基; 膦基; 氧膦基; 氧膦基氧基; 氧膦基氨基和甲硅烷基。

[0063] 更具体而言, X、X¹ 和 X² 的实例包括卤素原子, 比如氯、溴和碘原子; 可以为直链、支链或环状并且可以被取代或未取代的烷基, 包括非环烷基 (优选含有 1 至 30 个碳原子的烷基, 比如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、二十烷基、2-氯乙基、2-氰基乙基和 2-乙基己基)、环烷基 (优选为含有 3 至 30 个碳原子的取代或未取代环烷基, 比如环己基、环戊基和 4-正十二烷基环己基)、双环烷基 (优选为含 5 至 30 个碳原子的取代或未取代一价双环烷基, 该取代或未取代一价双环烷基是通过由含 5 至 30 个碳原子的双环烷烃除去一个氢原子而得到的, 比如双环 [1, 2, 2] 庚烷 -2- 基和双环 [2, 2, 2] 辛烷 -3- 基), 以及具有更多个环结构的多环烷基, 比如三 环烷基, 在下列取代基中的烷基 (例如, 在烷硫基中的烷基) 具有相同的含义; 可以为直链、支链或环状并且可以被取代或未被取代的烯基, 包

括非环烯基（优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烯基，比如乙烯基、烯丙基、异戊二烯基、香叶基和油烯基），环烯基（优选为含 3 至 30 个碳原子的取代或未取代一价环烯基，该环烯基是由含 3 至 30 个碳原子的环烯除去一个氢原子而得到的，比如 2- 环戊烯 -1- 基和 2- 环己烯 -1- 基），以及二环烯基（优选为含 5 至 30 个碳原子的取代或未取代一价二环烯基，该二环烯基是通过将含有双键的二环烯烃上除去一个氢原子而得到的，比如双环 [2, 2, 1] 庚 -2- 烯 -1- 基和双环 [2, 2, 2] 辛 -2- 烯 -4- 基）；炔基（优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代炔基，比如乙炔、炔丙基和三甲基甲硅烷基乙炔基）；芳基（优选为含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基，比如苯基、对 - 甲苯基、萘基、间 - 氯苯基和邻 - 十六烷酰基氨基苯基）；杂环基（优选为一价基团，该一价基团是通过从 5- 或 6- 元、取代或未取代、芳族或非芳族的杂环化合物上除去一个氢原子而得到的，更优选为含有 3 至 30 个碳原子的 5- 或 6- 元芳族杂环基，比如 2- 咪喃基、2- 噻吩基、2- 嘧啶基或 2- 苯并噻唑基）；氰基；羟基；硝基；羧基；烷氧基（优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基，比如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、叔丁氧基、正辛氧基和 2- 甲氧基乙氧基）；芳氧基（优选为含 6 至 30 个碳原子的取代或未取芳氧基，比如苯氧基、2- 甲基苯氧基、4- 叔丁基苯氧基、3- 硝基苯氧基和 2- 十四烷酰基氨基苯氧基）；甲硅烷氧基（优选含 3 至 20 个碳原子的甲硅烷氧基，比如三甲基甲硅烷氧基和叔丁基二甲基甲硅烷氧基）；杂环氧基（优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代杂环氧基，比如 1- 苯基四唑 -5- 氧基和 2- 四氢吡喃氧基）；酰氧基（优选为甲酰氧基、含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基羰基氧基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基羰基氧基，比如甲酰氧基、乙烯氧基、新戊酰氧基、硬脂酰氧基、苯甲酰氧基和对 - 甲氧基苯基羰基氧基）；氨基甲酰氧基（优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代氨基甲酰氧基，比如 N, N- 二甲基氨基甲酰氧基、N, N- 二乙基氨基甲酰氧基、吗啉代羰基氧基、N, N- 二正辛基氨基羰基氧基和 N- 正辛基氨基甲酰氧基）；烷氧基羰基氧基（优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氧基，比如甲氧基羰基氧基、乙氧基羰基氧基、叔丁氧基羰基氧基 和正辛基羰基氧基）；芳氧基羰基氧基（优选为含 7 至 30 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基氧基，比如苯氧基羰基氧基、对 - 甲氧基苯氧基羰基氧基和对 - 正十六烷氧基苯氧基羰基氧基）；氨基（优选为氨基，含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基氨基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代苯胺基，比如氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯胺基、N- 甲基 - 苯胺基和二苯基氨基）；酰基氨基（优选为甲酰氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基羰基氨基和含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基羰基氨基，比如甲酰氨基、乙酰氨基、新戊酰氨基、月桂酰氨基、苯甲酰氨基和 3, 4, 5- 三 - 正辛氧基苯基羰基氨基）；氨基羰基氨基（优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代氨基羰基氨基，比如氨基甲酰氨基、N, N- 二甲基氨基羰基氨基、N, N- 二乙基氨基羰基氨基，以及吗啉代羰基氨基）；烷氧基羰基氨基（优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基，比如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、正十八烷氧基羰基氨基和 N- 甲基 - 甲氧基羰基氨基）；芳氧基羰基氨基（优选为含 7 至 30 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基氨基，比如苯氧基羰基氨基、对 - 氯苯氧基羰基氨基和间 - 正辛氧基苯氧基羰基氨基）；氨磺酰氨基（优选为含 0 至 30 个碳原子的取代或未取代氨磺酰氨基，比如氨磺酰氨基、N, N- 二甲基氨基磺酰氨基和 N- 正辛基氨基磺酰氨基）；烷基或芳基磺酰氨基（优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰氨基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰氨基）

基,比如甲基磺酰氨基、丁基磺酰氨基、苯基磺酰氨基、2,3,5-三氯苯基磺酰氨基和对-甲基苯基磺酰氨基);巯基;烷基(优选为含1至30个碳原子的取代或未取代烷基,比如甲基、乙基和正十六烷基);芳基(优选为含6至30个碳原子取代或未取代芳基,比如苯基、对-氯苯基和间-甲氧基苯基);杂环基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代杂环基,比如2-苯并噻唑基和1-苯基四唑-5-基);氨基磺酰基(优选为含0至30个碳原子的取代或未取代氨基磺酰基,比如N-乙基氨基磺酰基、N-(3-十二烷氧基丙基)氨基磺酰基、N,N-二甲基氨基磺酰基、N-乙酰基氨基磺酰基、N-苯甲酰基氨基磺酰基和N-(N'-苯基氨基甲酰基)氨基磺酰基);磺基;烷基或芳基亚磺酰基(优选为含1至30个碳原子的取代或未取代烷基亚磺酰基和含6至30个碳原子的取代或未取代芳基亚磺酰基,比如甲基亚磺酰基、乙基亚磺酰基、苯基亚磺酰基和对-甲基苯基亚磺酰基);烷基或芳基磺酰基(优选为含1至30个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基以及含6至30个碳原子的取代或未取代芳基磺酰基,比如甲基磺酰基、乙基磺酰基、苯基磺酰基和对-甲基苯基磺酰基);酰基(优选为甲酰基、含2至30个碳原子的取代或未取代烷基羰基、含7至30个碳原子的取代或未取代芳基羰基以及含4至30个碳原子和含与羰基结合的碳原子的杂环的取代杂环基羰基,比如乙酰基、新戊酰基、2-氯乙酰基、硬脂酰基、苯甲酰基、对-正辛氧基苯基羰基、2-吡啶基羰基和2-呋喃基羰基);芳氧基羰基(优选为含7至30个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基,比如苯氧基羰基、邻-氯苯氧基羰基,间-硝基苯氧基羰基和对-叔丁基苯氧基羰基);烷氧基羰基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基,比如甲氧基羰基、乙氧基羰基、叔丁氧基羰基和正十八烷氧基羰基);氨基甲酰基(优选为含1至30个碳原子的取代或未取代氨基甲酰基,比如氨基甲酰基、N-甲基氨基甲酰基、N,N-二甲基氨基甲酰基、N,N-二正辛基氨基甲酰基和N-(甲基磺酰基)氨基甲酰基);芳基或杂环基偶氮基(优选为含6至30个碳原子的取代或未取代芳基偶氮基以及含3至30个碳原子的取代或未取代杂环基偶氮基,比如苯基偶氮基、对-氯苯基偶氮基和5-乙硫基-1,3,4-噻二唑-2-基偶氮基);酰亚胺基(优选为N-琥珀酰亚胺基和N-邻苯二甲酰亚胺基);膦基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代膦基,比如二甲基膦基、二苯基膦基和甲基苯氧基膦基);氧膦基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代氧膦基,比如氧膦基、二辛氧基氧膦基和二乙氧基氧膦基);氧膦基氧基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代氧膦基氧基,比如二苯氧基氧膦基氧基和二辛氧基氧膦基氧基);氧膦基氨基(优选为含2至30个碳原子的取代或未取代氧膦基氨基,比如二甲氧基氧膦基氨基和二甲基氨基氧膦基氨基);和甲硅烷基(优选为含3至30个碳原子的取代或未取代甲硅烷基,比如三甲基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基和苯基二甲基甲硅烷基)。

[0064] 在上述官能团中的氢原子可以进一步被官能团取代。这样的取代基的实例包括烷基羰基氨基磺酰基、芳基羰基氨基磺酰基、烷基磺酰氨基羰基和芳基磺酰氨基羰基。其具体实例包括甲基磺酰氨基羰基、对-甲基苯基磺酰氨基羰基、乙酰基氨基磺酰基和苯甲酰基氨基磺酰基。

[0065] X、X¹和X²中的每一个都优选为含6至20个碳原子的取代或未取代芳基、含2至10个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基、含7至10个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基、含2至10个碳原子的取代或未取代烷基氨基羰基、含7至10个碳原子的取代或未取代芳基氨基羰基、含1至10个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基、含6至10个碳原子的取代或

未取代芳基磺酰基或氰基,更优选为含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基,含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基、含 7 至 10 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基、含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰基或氰基,进一步优选为含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基、含 7 至 10 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基、含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰基或氰基,并且尤其优选为氰基。

[0066] R^1 的取代基的实例可以与 X、 X^1 和 X^2 的实例相同。

[0067] R^1 优选为氢原子、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基或含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基,并且鉴于溶解性,更优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基或含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基。所述烷基优选为含 3 至 6 个碳原子的支链烷基,更优选为含 4 至 6 个碳原子的叔烷基。

[0068] 取代基 R^2 的实例可以与 X、 X^1 和 X^2 的实例相同。取代基优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基或含 0 至 10 个碳原子的取代或未取代氨基,更优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基或含 0 至 10 个碳原子的取代或未取代氨基,进一步优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基,或含 0 至 10 个碳原子的取代或未取代氨基,尤其优选为含 0 至 10 个碳原子的取代或未取代氨基。

[0069] 在通式 (I-1) 和 (I-2) 中,优选通式 (I-1)。通式 (I-1) 的偶氮染料优选由通式 (1) 表示。

[0070] 下面描述上述通式 (1)。

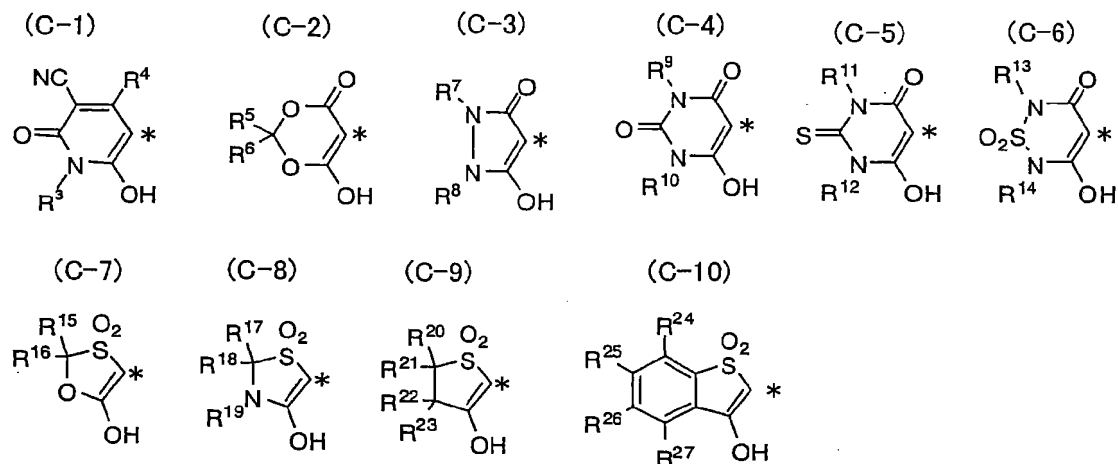
[0071] Q^1 表示形成杂环或碳环的原子团。 Q^1 的杂环没有特别限制并且由碳原子和杂原子比如氧原子、硫原子或氮原子形成,并且可以为吡唑环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噻唑环、异噻唑环、噁唑环、异噁唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、1,2,4-三嗪环、由下列结构式 (C-1) 至 (C-10) 中的一个表示的环等。这些环可以具有取代基。

[0072] 当 Q^1 形成碳环时,碳环优选为苯环,它可以具有取代基。从提高溶解性考虑,优选的是该碳环具有取代基。鉴于对 390 至 415nm 的蓝色半导体激光的灵敏度,在该碳环上的取代基优选为不同于在 R^1 的实例中的羟基、烷氧基、芳氧基、硫醇基、烷硫基、芳硫基、氨基、烷基氨基和芳基氨基的基团。该取代基优选为卤素原子、硝基、氰基、含有 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代酰基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基、含 7 至 10 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基、含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰基或含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基磺酰基,更优选为氰基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代酰基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基或含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰基,进一步优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代酰基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基或含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基。

[0073] 由 Q^1 形成的环可以是苯环、吡唑环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噻唑环、噁唑

环、异噻唑环、异噁唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环或由下列结构式 (C-1) 至 (C-10) 中的一个表示的环 (其中每一个星号 * 都表示与 -N=N- 基团结合的位置), 并且优选为苯环、吡唑环、咪唑环、异噻唑环、异噁唑环、吡啶环或由结构式 (C-1) 至 (C-6) 中的一个表示的环, 更优选为苯环、吡唑环或由结构式 (C-1) 至 (C-6) 中的一个表示的环, 进一步优选为苯环、吡唑环或由结构式 (C-1) 至 (C-4) 中的一个表示的环。

[0074]



[0075] 在结构式 (C-1) 至 (C-10) 中, 每一个星号 * 都表示所述环与偶氮基结合的位置。

[0076] 在结构式 (C-1) 至 (C-10) 中, R^3 至 R^{27} 、 R^{34} 和 R^{35} 各自独立地表示氢原子或取代基。相邻的取代基可以结合形成环。取代基的实例可以与 X 、 X^1 和 X^2 的实例相同。该取代基优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基, 或含 6 至 10 个碳原子的取代或未取代芳基, 更优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基。

[0077] 当 Q^1 形成吡唑环、吡咯环、呋喃环、噻吩环、咪唑环、噻唑环、噁唑环、异噻唑环、异噁唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环或哒嗪环时, 这些环优选具有取代基。该取代基的实例和优选实施方案与在碳环上的上述取代基的实例和优选实施方案相同。

[0078] Q^3 独立地表示形成含氮杂环的基团。该含氮杂环没有特别的限制, 并且可以是吡唑环、咪唑环、噻唑环、噁唑环、4,5-二氢咪唑环、4,5-二氢噁唑环、4,5-二氢噻唑环、1,2,4-噻二唑环、1,3,4-噻二唑环、1,2,4-三唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环、1,3,5-三嗪环等。这些环可以具有取代基, 并且可以形成稠环。

[0079] 由 Q^3 形成的含氮杂环优选为噻唑环、噁唑环、1,2,4-噻二唑环、1,3,4-噻二唑环、1,2,4-三唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环或 1,3,5-三嗪环, 更优选为噻唑环、噁唑环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、哒嗪环或 1,3,5-三嗪环, 进一步优选为噻唑环、吡啶环、吡嗪环或 1,3,5-三嗪环, 尤其优选为噻唑环或吡啶环。

[0080] Y 表示能够与金属离子配位的基团。 Y 可以是具有活性氢的基团, 比如羟基、硫醇基、氨基、羧基或磺酸基。但是没有限制。

[0081] Y 的优选实例包括羟基; 氨基 (优选为氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基氨基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代苯胺基, 比如氨基、甲基氨基、二甲基氨基、苯胺基、 N -甲基-苯胺基和二苯基氨基); 酰氨基 (优选为甲酰氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基羰基氨基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基羰基氨基, 比如甲

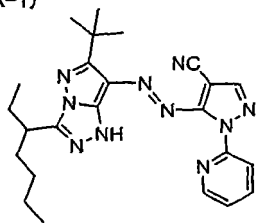
酰胺基、乙酰氨基、新戊酰氨基、月桂酰氨基、苯甲酰氨基和 3,4,5-三-正辛氧基苯基羰基氨基);氨基羰基氨基(优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代氨基羰基氨基,比如氨基甲酰氨基、N,N-二甲基氨基羰基氨基、N,N-二乙基氨基羰基氨基和吗啉代羰基氨基);烷氧基羰基氨基(优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基,比如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、正十八烷氧基羰基氨基和 N-甲基-甲氧基羰基氨基);芳氧基羰基氨基(优选为含 7 至 30 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基氨基,比如苯氧基羰基氨基、对-氯苯氧基羰基氨基和间-正辛氧基苯氧基羰基氨基);氨磺酰氨基(优选为含 0 至 30 个碳原子的取代或未取代氨磺酰氨基,比如氨磺酰氨基、N,N-二甲基氨基磺酰氨基和 N-正辛基氨基磺酰氨基);和烷基或芳基磺酰氨基(优选为含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰氨基以及含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰氨基,比如甲基磺酰氨基、丁基磺酰氨基、苯基磺酰氨基、2,3,5-三氯苯基磺酰氨基和对-甲基苯基磺酰基氨基)。当 Y 是具有取代基的氨基时,该氨基优选为含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代苯胺基、含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代酰基氨基、含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基羰基氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代氨基羰基氨基、含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基、含 7 至 30 个碳原子的取代或未取代芳氧基羰基氨基、含 0 至 30 个碳原子的取代或未取代氨磺酰氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰氨基或含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基磺酰氨基,更优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代酰基氨基、含 6 至 30 个碳原子的取代或未取代芳基羰基氨基、含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代氨基羰基氨基、含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基、含 0 至 30 个碳原子的取代或未取代氨磺酰氨基,或含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰氨基,进一步优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代酰基氨基、含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基,或含 1 至 30 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰氨基,尤其优选为含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代酰基氨基或含 2 至 30 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基氨基。

[0082] 当 Y 是具有取代基的氨基时,该取代基可以优选与 Q¹ 的原子团结合形成环。该环可以是含 1 至 3 个氮原子的 5-元环或含 1 至 4 个氮原子的 6-元环,并且优选为含 2 或 3 个氮原子的 5-元环,更优选为含 3 个氮原子的 5-元环。含 3 个氮原子的 5-元环的优选实例包括在通式 (3) 和 (4) 中的稠环。

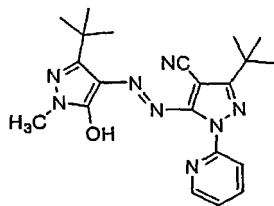
[0083] 下面描述由通式 (I-1) 或 (1) 表示的偶氮染料的具体实例,但是没有限制本发明范围的意图。

[0084]

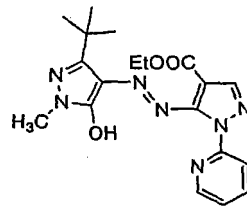
(A-1)



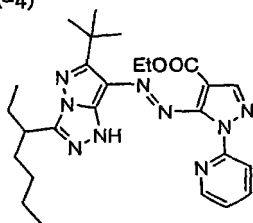
(A-2)



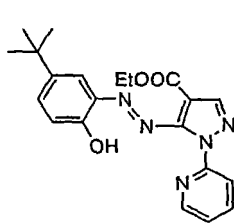
(A-3)



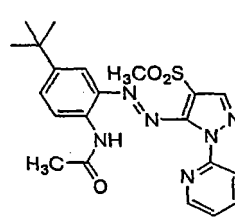
(A-4)



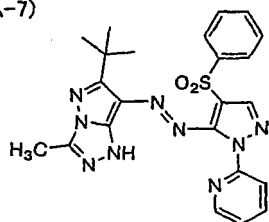
(A-5)



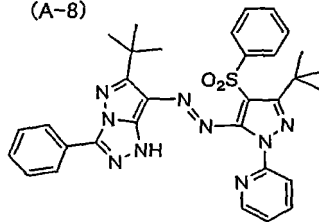
(A-6)



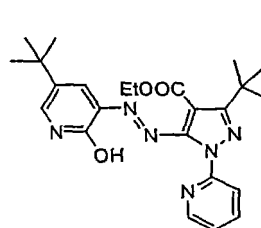
(A-7)



(A-8)

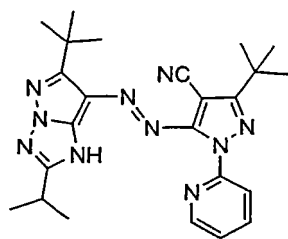


(A-9)

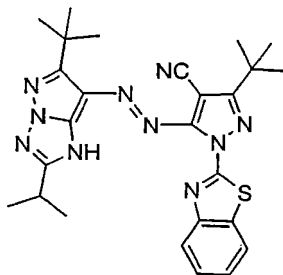


[0085]

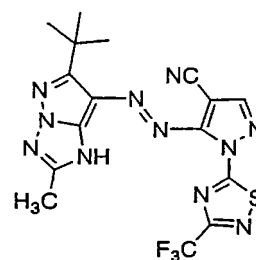
(A-10)



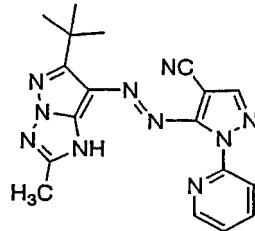
(A-11)



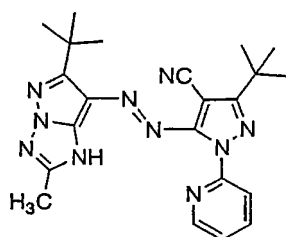
(A-12)



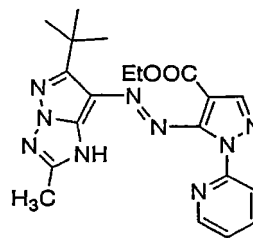
(A-13)



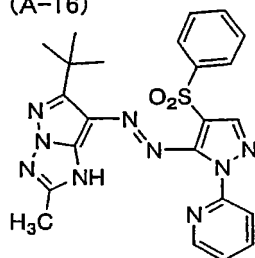
(A-14)



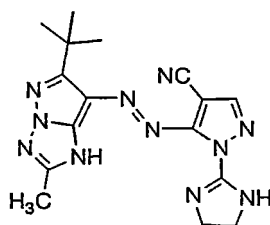
(A-15)



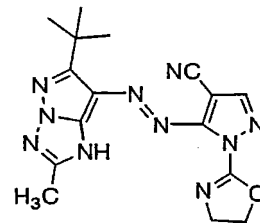
(A-16)



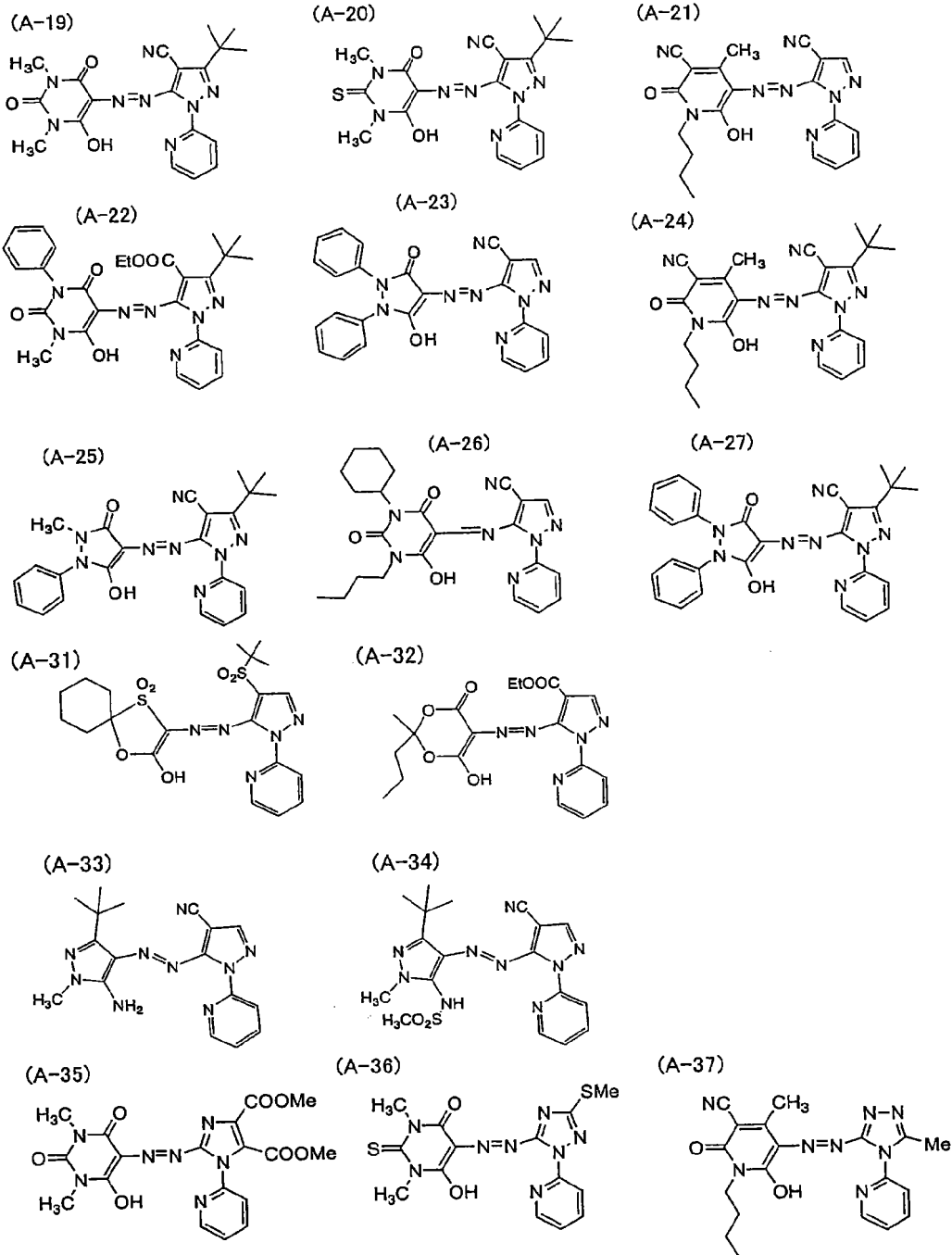
(A-17)



(A-18)

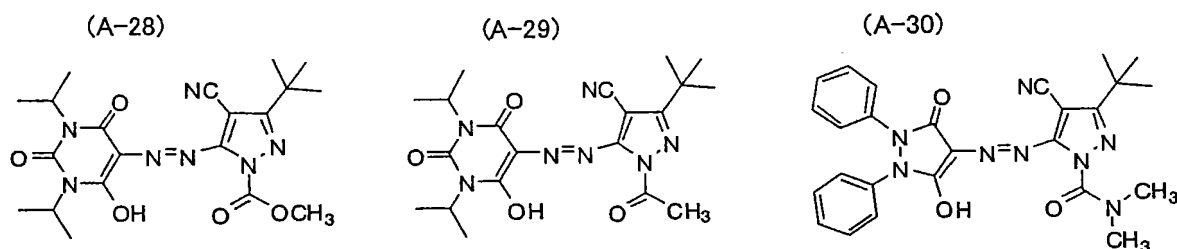


[0086]



[0087] 下面说明由通式 (I-2) 表示的偶氮染料的具体实例,但是并没有限制本发明范围的意图。

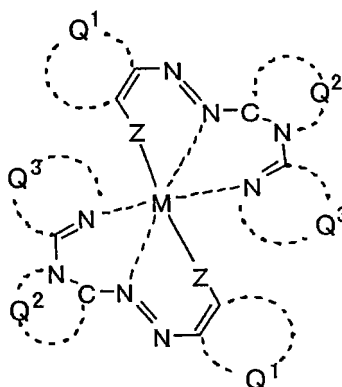
[0088]



[0089] 下面描述通式 (2)。

[0090] 通式 (2)

[0091]



[0092] 在通式 (2) 中, M 表示金属离子 (或金属氧化物离子)。金属离子的含义和优选实施方案如上面所述。

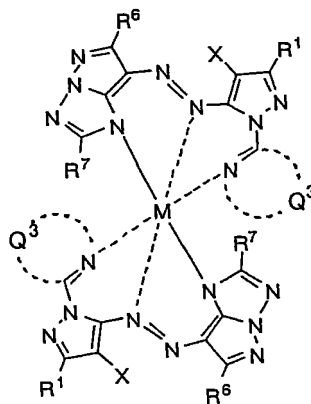
[0093] 在通式 (2) 中的 Q^1 、 Q^2 和 Q^3 的含义和优选实施方案与在通式 (1) 中的那些相同。

[0094] Z 表示从 Y 上除去氢原子而得到的基团, 因此, Y 是 ZH。例如, 当 -Y 为 -OH 时, -Z- 为 -O-。Z 的优选实施方案相应于 Y 的优选实施方案。

[0095] 通式 (2) 的偶氮-金属配合物染料优选由下列通式 (3) 或 (4) 表示。从耐光性考虑, 尤其优选通式 (4)。

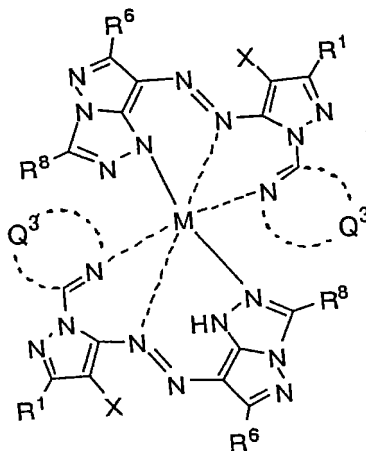
[0096] 通式 (3)

[0097]



[0098] 通式 (4)

[0099]



[0100] 下面描述通式 (3) 和 (4)。X、R¹ 和 Q³ 的含义和优选实施方案如上面所述。

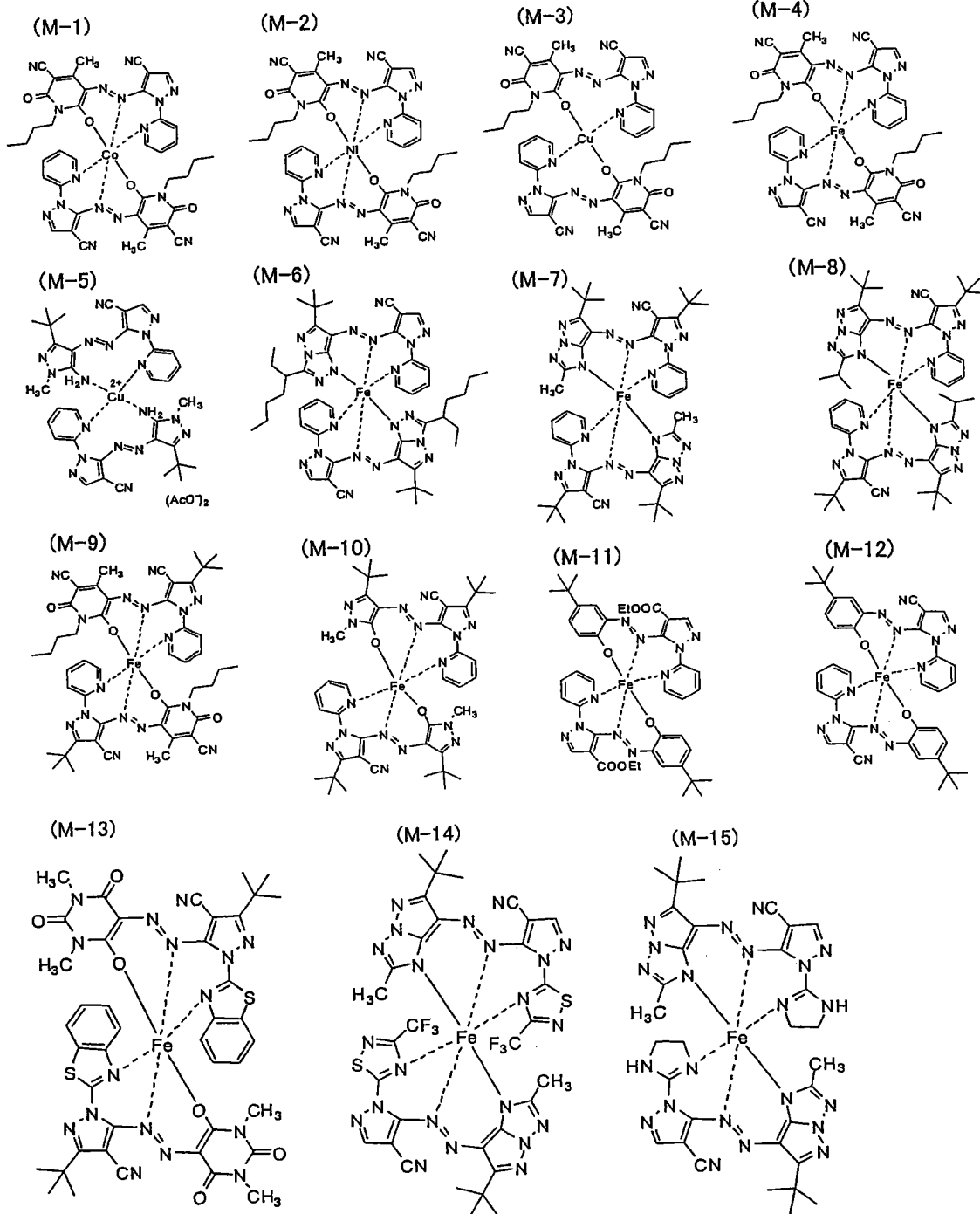
[0101] R⁶ 至 R⁸ 中的每一个都为氢原子或取代基, 并且优选为取代基。该取代基没有特别的限制, 并且其实例与 X、X¹ 和 X² 的实例相同。

[0102] R⁶ 优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基、含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基、含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基、含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳氧基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代酰基、含 2 至 10 个碳原子的取代或未取代烷氧基羰基, 或含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基磺酰基, 更优选为含 1 至 8 个碳原子的取代或未取代烷基、含 6 至 15 个碳原子的取代或未取代芳基, 进一步优选为含 1 至 6 个碳原子的取代或未取代烷基。此外, 该烷基优选为含 3 至 6 个碳原子的支链烷基, 更优选为含 4 至 6 个碳原子的叔烷基。

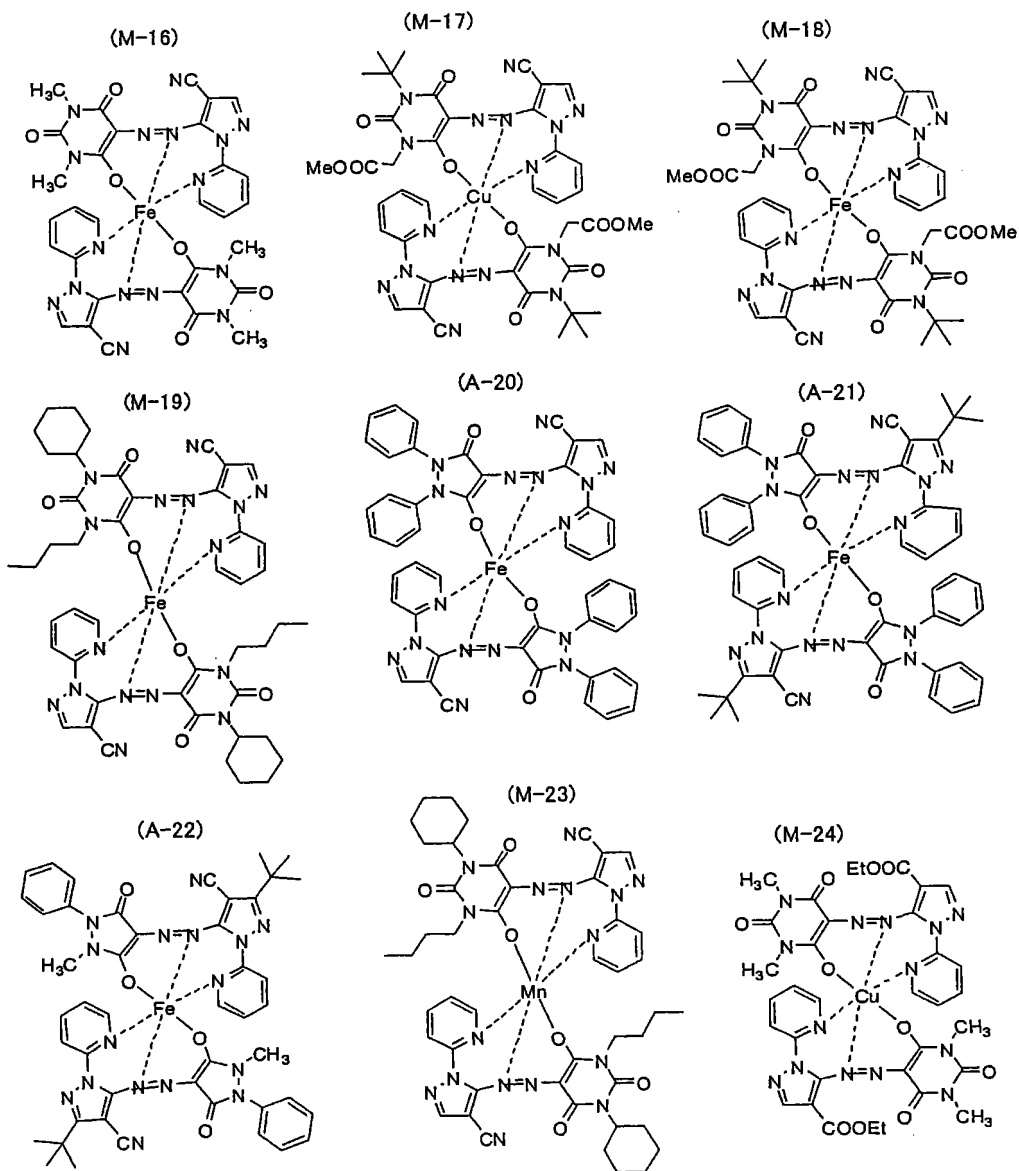
[0103] R⁷ 和 R⁸ 中的每一个都优选为取代基。该取代基优选为含 1 至 10 个碳原子的取代或未取代烷基, 或含 6 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基, 更优选为含 1 至 6 个碳原子的取代或未取代烷基。

[0104] 下面解释本发明的偶氮-金属配合物染料的具体实例, 但并没有限制本发明的范围的意图。

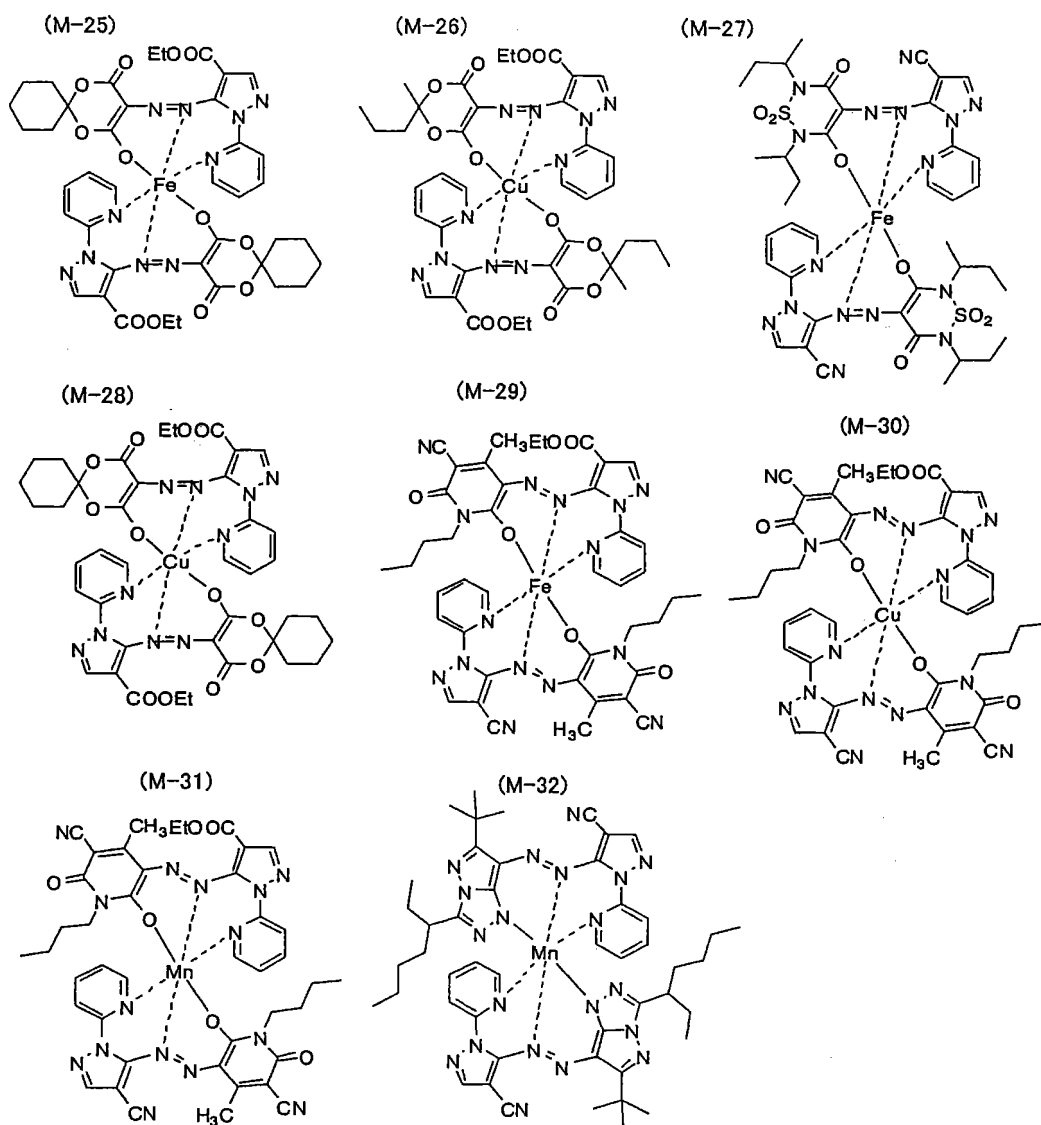
[0105]



[0106]



[0107]



[0108] 下面描述本发明的光学信息记录介质的组分。

[0109] 实施方案 (1) 和 (2) 作为根据本发明的光学信息记录介质的优选实施方案进行描述。

[0110] 实施方案 (1) :一种光学信息记录介质,其包含顺序设置在厚度为 0.7 至 2mm 的衬底上的含染料的 WORM- 类型记录层以及厚度为 0.01 至 0.5mm 的覆盖层。实施方案 (2) :一种光学信息记录介质,其包含顺序设置在厚度为 0.1 至 1.0mm 的衬底上的含染料的 WORM- 类型记录层和厚度为 0.1 至 1.0mm 的保护性衬底。

[0111] 在实施方案 (1) 中,优选的是,衬底具有磁道间距为 50 至 500nm、开槽宽度为 25 至 250nm 并且开槽深度为 5 至 150nm 的预槽。

[0112] 在实施方案 (2) 中,优选的是,衬底具有磁道间距为 200 至 500nm、开槽宽度为 50 至 300nm、开槽深度为 30 至 150nm 并且摆动幅度 (wobbleamplitude) 为 5 至 50nm 的预槽。

[0113] [实施方案 (1) 的光学信息记录介质]

[0114] 实施方案 (1) 的光学信息记录介质具有衬底、WORM- 类型记录层和覆盖层。实施方案 (1) 的光学信息记录介质的具体实例显示在图 1 中。

[0115] 如图 1 所示,第一光学信息记录介质 10A 具有衬底 12,并且具有按顺序设置在衬底 12 上的光反射层 18、WORM- 类型记录层 14、阻挡层 20、粘合层或粘附层 22 和覆盖层 16。

[0116] 下面描述所述组成部分。

[0117] 衬底 12

[0118] 在实施方案 (1) 中,衬底 12 具有预槽 34(导槽),所述预槽 34 具有下面将要描述的特定的磁道间距、开槽宽度(半宽度)、开槽深度和摆动幅度。预槽 34 是为了实现记录密度比 CD-R 和 DVD-R 的记录密度更高而形成的,并且适合于使用蓝紫色激光的光学信息记录介质。

[0119] 预槽 34 的磁道间距为 50 至 500nm。该磁道间距优选为 420nm 或更小,更优选为 370nm 或更小,进一步优选为 330nm 或更小。此外,磁道间距优选为 100nm 或更大,更优选为 200nm 或更大,进一步优选为 260nm 或更大。当磁道间距为 50nm 或更大时,可以精确地形成预槽以防止串扰。当磁道间距为 500nm 或更小时,可以实现高密度记录。

[0120] 预槽的磁道间距优选为 100 至 420nm,更优选为 200 至 370nm,进一步优选为 260 至 330nm。

[0121] 每一个凹槽 34 的开槽宽度(半宽度,它是在开槽深度的一半处的宽度)为 25 至 250nm。开槽宽度优选为 240nm 或更小,更优选为 230nm 或更小,进一步优选为 220nm 或更小。此外,开槽宽度优选为 50nm 或更大,更优选为 80nm 或更大,进一步优选为 100nm 或更大。当预槽 34 的开槽宽度为 25nm 或更大时,可以在形成过程中充分地转移(transfer)凹槽,并且可以减小在记录过程中的出错率。当开槽宽度为 250nm 或更小时,可以在形成过程中充分地转移凹槽,并且可以减小在记录过程中形成的坑以防止串扰。

[0122] 每一个预槽的开槽宽度(半宽度)优选为 50 至 240nm,更优选为 80 至 230nm,进一步优选为 100 至 220nm。

[0123] 每一个预槽 34 的开槽深度为 5 至 150nm。开槽深度优选为 85nm 或更小,更优选为 80nm 或更小,进一步优选为 75nm 或更小。此外,开槽深度优选为 10nm 或更大,更优选为 20nm 或更大,进一步优选为 28nm 或更大。当预槽 34 的开槽深度为 5nm 或更大时,可以获得充分的记录调制(recording modulation)。当开槽深度为 150nm 或更小时,可以获得高的反射率。

[0124] 每一个预槽的开槽深度优选为 10 至 85nm,更优选为 20 至 80nm,进一步优选为 28 至 75nm。

[0125] 每一个预槽 34 的开槽倾角优选为 80° 或更小,更优选为 75° 或更小,进一步优选为 70° 或更小,尤其优选为 65° 或更小。此外,开槽倾角优选为 20° 或更大,更优选为 30° 或更大,进一步优选为 40° 或更大。

[0126] 当预槽 34 的开槽倾角为 20° 或更大时,可以获得充分的循迹误差信号幅度。当开槽倾角为 80° 或更小时,可以实现优异的可成型性。

[0127] WORM- 类型记录层 14

[0128] 在实施方案 (1) 中,可以通过如下的步骤形成 WORM- 类型记录层 14:将染料与粘合剂等一起或不与粘合剂等一起溶解在溶剂中以制备涂布液体,将该涂布液体涂敷到衬底或光反射层 18 上,以及将涂敷后的涂层干燥。WORM- 类型记录层 14 可以是单层或多层结构,并且重复进行涂敷涂布液体的步骤以形成这样的多层结构。

[0129] 染料在涂布液体中的浓度通常为 0.01 至 15 质量%，优选为 0.1 至 10 质量%，更优选为 0.5 至 5 质量%，最优选为 0.5 至 3 质量%。

[0130] 用于制备涂布液体的溶剂的实例包括酯，比如乙酸丁酯、乳酸乙酯和乙酸溶纤剂；酮，比如甲基乙基酮、环己酮和甲基异丁基酮；氯代烃，比如二氯甲烷，1,2-二氯乙烷和氯仿；酰胺，比如二甲基甲酰胺；烃，比如甲基环己烷；醚，比如四氢呋喃、乙醚和二噁烷；醇，比如乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和双丙酮醇；含氟溶剂，比如 2,2,3,3-四氟-1-丙醇；以及，二元醇醚，比如乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚和丙二醇一甲醚。

[0131] 鉴于染料的溶解性，这些溶剂可以单独使用或以两种或更多种的混合物使用。根据目的，可以向该涂布液体中加入各种添加剂，比如粘合剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、增塑剂和润滑剂。

[0132] 用于涂敷涂布液体的方法的实例包括喷涂法、旋涂法、浸渍法、辊涂法、刮涂法、刮刀辊法和丝网印刷法。它们中优选的是旋涂法。

[0133] 在涂敷步骤中，涂布液体的温度优选为 23°C 至 50°C，更优选为 24°C 至 40°C。

[0134] 在陆地 38（衬底 12 的凸起部分）上，WORM- 类型记录层 14 的厚度优选为 300nm 或更小，更优选为 250nm 或更小，进一步优选为 200nm 或更小，尤其优选为 180nm 或更小。此外，该厚度优选为 1nm 或更大，更优选为 3nm 或更大，进一步优选为 5nm 或更大，尤其优选为 7nm 或更大。

[0135] 在凹槽 40（衬底 12 的凹入部分）上，WORM- 类型记录层 14 的厚度优选为 400nm 或更小，更优选为 300nm 或更小，进一步优选为 250nm 或更小。此外，该厚度优选为 10nm 或更大，更优选为 20nm 或更大，进一步优选为 25nm 或更大。

[0136] WORM- 类型记录层 14 在陆地 38 上的厚度与 WORM- 类型记录层 14 在凹槽 40 上的厚度的比率优选为 0.1 或更大，更优选为 0.13 或更大，进一步优选为 0.15 或更大，尤其优选为 0.17 或更大。该比率优选为小于 1，更优选为 0.9 或更小，进一步优选为 0.85 或更小，尤其优选为 0.8 或更小。

[0137] 可以将防衰减剂加入到 WORM- 类型记录层 14 中，以增加该层的耐光性。通常，防衰减剂是单线态氧猝灭剂。在本发明中，通过加入单线态氧猝灭剂，可以进一步提高耐光性。所述单线态氧猝灭剂可以选自在已知出版物比如专利出版物中描述的那些。

[0138] 单线态氧猝灭剂的具体实例在下列文献中有描述：日本公开专利公布 58-175693、59-81194、60-18387、60-19586、60-19587、60-35054、60-36190、60-36191、60-44554、60-44555、60-44389、60-44390、60-54892、60-47069、63-209995 和 4-25492；日本专利公布 1-38680 和 6-26028；德国专利 350399；1992 年 10 月发行的 Nippon Kagakukai Shi，第 1141 页；等。

[0139] 防衰减剂比如单线态氧猝灭剂与染料的比率通常为 0.1 至 50 质量%，优选为 0.5 至 45 质量%，进一步优选为 3 至 40 质量%，尤其优选为 5 至 25 质量%。

[0140] 覆盖层 16

[0141] 在实施方案 (1) 中，如图 1 所示，在 WORM- 类型记录层 14 或阻挡层 20 上形成覆盖层 16，并且在覆盖层 16 与 WORM- 类型记录层 14 或阻挡层 20 之间具有粘合层或粘附层 22。

[0142] 覆盖层 16 没有特别的限制，只要它是透明膜即可，并且用于该透明膜的材料的首选实例包括丙烯酸类树脂，比如聚碳酸酯和聚甲基丙烯酸甲酯；氯乙烯树脂，比如聚氯乙烯

和氯乙烯共聚物；环氧树脂；无定形聚烯烃；聚酯；和三乙酸纤维素。它们中更优选的是聚碳酸酯和三乙酸纤维素。

[0143] 术语“透明”意思是用于记录和再现的光的透射率为 80% 或更大。

[0144] 可以向覆盖层 16 添加各种添加剂，只要它们不妨碍本发明的有利效果即可。例如，覆盖层 16 可以包含用于将波长为 400nm 或更小的光阻挡在外部的 UV 吸收剂和 / 或用于将波长为 500nm 或更大的光阻挡在外部的染料。

[0145] 覆盖层 16 的表面物理性质优选使得表面粗糙度为 5nm 或更小，这同时作为 2- 和 3- 维的粗糙度参数。

[0146] 优选的是，从使用于记录和再现的光聚集的性质考虑，覆盖层 16 的双折射为 10nm 或更小。

[0147] 可以根据用于记录和再现的激光 46 的波长和 NA，确定覆盖层 16 的厚度。在本发明中，该厚度优选为 0.01 至 0.5mm，更优选为 0.05 至 0.12 mm。

[0148] 覆盖层 16 和粘合层或粘附层 22 的总厚度优选为 0.09 至 0.11mm，更优选为 0.095 至 0.105mm。

[0149] 在光学信息记录介质 10A 的制备中，可以在覆盖层 16 上形成保护层（比如，在图 1 所示的硬质涂层 44），以防止覆盖层 16 的光入射表面被划伤。

[0150] 为了将覆盖层 16 粘附在 WORM- 类型记录层 14 或阻挡层 20 上，可以在这两层之间形成粘合层或粘附层 22。

[0151] 粘合层包含粘合剂，并且该粘合剂的优选实例包括 UV 固化树脂、EB 固化树脂和热固性树脂。

[0152] 在使用 UV 固化树脂作为粘合剂的情况下，可以将 UV 固化树脂直接涂敷到阻挡层上。备选地，可以将 UV 固化树脂溶解在适当溶剂比如甲基乙基酮或乙酸乙酯中，以及将由此获得的涂布液体加入到分配器中并且由此涂敷到阻挡层上。考虑到防止光学信息记录介质的卷曲，优选的是，用于粘合层的 UV 固化树脂具有小的固化收缩比率。这种 UV 固化树脂的实例包括获自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的 SD-640。

[0153] 用于形成粘合层的方法没有特别的限制。该粘合层优选通过如下的步骤形成：将粘合剂涂敷到阻挡层 20 或 WORM- 类型记录层 14 的表面上（被附着的表面），将覆盖层 16 放置在其上，通过旋涂将粘合剂均匀地铺展在所述表面和覆盖层 16 之间，以及使粘合剂硬化。

[0154] 粘合层的厚度优选为 0.1 至 100 μm ，更优选为 0.5 至 50 μm ，进一步优选为 1 至 30 μm 。

[0155] 粘附层包含粘着剂，并且其实例包括丙烯酸酯-、橡胶- 或硅氧烷- 基的粘着剂。从透明性和耐久性考虑，优选丙烯酸酯- 基粘着剂。该丙烯酸酯- 基粘着剂优选为主要组分如丙烯酸 2- 乙基己酯或丙烯酸正丁酯与短链组分和用于增加内聚力的交联点组分所形成的共聚物。短链组分是丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，比如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸甲酯，而交联点组分可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺衍生物、马来酸、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯等。通过适当地选择主要组分、短链组分和交联点组分的混合比和种类，可以控制粘着剂的玻璃化转变温度（ T_g ）和交联密度。玻璃化转变温度（ T_g ）优选为 0 $^{\circ}\text{C}$ 或更低，更优选为 -15 $^{\circ}\text{C}$ 或更低，并且特别优选为 -25 $^{\circ}\text{C}$ 或更低。

[0156] 玻璃化转变温度 (T_g) 通过使用获自 Seiko Instruments Inc- 的 DSC6200R 的示差扫描量热法 (DSC) 测量。

[0157] 该粘着剂通过在日本专利公开公布 2003-217177、2003-203387 和 9-147418 中公开的方法所制备。

[0158] 用于形成粘附层的方面没有特别的限制, 并且该粘附层可以通过如下步骤形成: 将粘着剂均匀地涂敷到阻挡层 20 或 WORM- 类型记录层 14 的表面上 (被附着的表面), 将覆盖层 16 放置在其上, 以及使粘着剂硬化。备选地, 可以通过如下的步骤形成粘附层: 将粘着剂均匀地涂敷到覆盖层 16 的一个表面上以形成粘着剂涂层, 将该涂层粘附到所述表面上, 以及使该涂层硬化。

[0159] 在本发明中可以使用含有覆盖层 16 和粘附层的商购粘附膜。

[0160] 粘附层的厚度优选为 0.1 至 100 μm, 更优选为 0.5 至 50 μm, 进一步优选为 10 至 30 μm。

[0161] 覆盖层 16 可以使用 UV 固化树脂、由旋涂法形成。

[0162] 其它层

[0163] 除必要层之外, 实施方案 (1) 的光学信息记录介质 10A 还可以具有另外的层, 只要不妨碍本发明的有利效果即可。这些层的实例包括形成在衬底 12 的背表面 (与形成 WORM- 类型记录层 14 的表面相反的侧) 上的具有图像的标签层; 形成在衬底 12 和 WORM- 类型记录层 14 之间的光反射层 18 (下面将详细描述); 形成在 WORM- 类型记录层 14 和覆盖层 16 之间的阻挡层 20 (下面将详细描述); 以及形成在光反射层 18 和 WORM- 类型记录层 14 之间的中间层。标签层可以由紫外线固化树脂、热固性树脂、热干燥树脂等构成。

[0164] 上述必要层和其它层都可以具有单层或多层结构。

[0165] 在实施方案 (1) 的光学信息记录介质 10A 中, 优选的是, 将光反射层 18 形成在衬底 12 和 WORM- 类型记录层 14 之间, 从而提高对激光 46 的反射率并且改善记录 / 再现性质。

[0166] 例如, 通过真空沉积、溅射或离子电镀对激光 46 具有高反射率的光反射物质, 可以在衬底 12 上形成光反射层 18。

[0167] 光反射层 18 的厚度通常为 10 至 300nm, 优选为 30 至 200nm。

[0168] 反射率优选为 70% 或更大。

[0169] 具有高反射率的光反射物质的实例包括 Mg、Se、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Te、Pb、Po、Sn、Bi 等的金属、准金属和不锈钢。这些光反射物质可以单独使用或组合使用或以合金形式使用。光反射物质优选为 Cr、Ni、Pt、Cu、Ag、Au、Al 或不锈钢, 尤其优选为 Au、Ag、Al 或它们的合金, 最优选为 Au、Ag 或它们的合金。

[0170] 阻挡层 20 (中间层)

[0171] 如图 1 所示, 在实施方案 (1) 的光学信息记录介质 10A 中, 优选将阻挡层 20 形成在 WORM- 类型记录层 14 和覆盖层 16 之间。

[0172] 阻挡层 20 可以提高 WORM- 类型记录层 14 的储存性, 增加 WORM- 类型记录层 14 和覆盖层 16 之间的粘合, 控制反射率并且控制导热率。

[0173] 阻挡层 20 可以由能够透射用于记录和再现的光并且能够提供上述功能的任何材

料构成。通常地,阻挡层 20 的材料优选为具有低的透气性和透水性的介电物质。

[0174] 该材料的具体实例包括 Zn、Si、Ti、Te、Sn、Mo、Ge、Nb、Ta 等的氮化物、氧化物、碳化物和硫化物。阻挡层 20 的材料优选为 MoO_2 、 GeO_2 、 TeO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ 、 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 , 更优选为 SnO_2 、 $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 、 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 。

[0175] 阻挡层 20 可以通过真空成膜法比如真空沉积、DC 溅射、RF 溅射或离子电镀形成。阻挡层 20 优选通过溅射法形成。

[0176] 阻挡层 20 的厚度优选为 1 至 200nm, 更优选为 2 至 100nm, 进一步优选为 3 至 50nm。

[0177] [实施方案 (2) 的光学信息记录介质]

[0178] 实施方案 (2) 的光学信息记录介质具有衬底、WORM- 类型记录层和保护性衬底, 并且优选为层叠式记录介质。该光学信息记录介质的典型层结构为如下:

[0179] (1) 第一层结构, 其中, 在衬底上顺序形成 WORM- 类型记录层、光反射层和粘合层, 并且保护性衬底设置在粘合层上;

[0180] (2) 第二层结构, 其中, 在衬底上顺序形成 WORM- 类型记录层、光反射层、保护层和粘合层, 并且将保护性衬底设置在粘合层上;

[0181] (3) 第三层结构, 其中, 在衬底上顺序形成 WORM- 类型记录层、光反射层、保护层、粘合层和保护层, 并且将保护性衬底设置在保护层上;

[0182] (4) 第四层结构, 其中, 在衬底上顺序形成 WORM- 类型记录层、光反射层、保护层、粘合层、保护层和光反射层, 并且将保护性衬底设置在光反射层上;

[0183] (5) 第五层结构, 其中, 在衬底上顺序形成 WORM- 类型记录层、光反射层、粘合层和光反射层, 并且将保护性衬底设置在光反射层上。

[0184] 上述第一至第五层结构应当认为是说明性的, 光学信息记录介质的层结构并不限于这些。可以将第一至第五层结构中的一部分更换或省略。还可以在保护性衬底上形成 WORM- 类型记录层。在这种情况下, 所得光学信息记录介质能够在两个表面上进行记录和再现。上述的层各自都可以具有单层或多层结构。

[0185] 下面详细描述实施方案 (2) 的光学信息记录介质的实例, 该光学信息记录介质顺序包括衬底、WORM- 类型记录层、光反射层、粘合层和保护性衬底。图 2 显示了具有这种结构的光学信息记录介质。在图 2 所示的第二光学信息记录介质 10B 具有第二衬底 24 以及顺序设置在第二衬底 24 上的第二 WORM- 类型记录层 26、第二光反射层 30、粘合层 32 和保护性衬底 28。

[0186] 衬底 24

[0187] 在实施方案 (2) 中, 衬底 24 具有预槽 36 (导槽), 而所述预槽 36 具有下面将要描述的特定的磁道间距、开槽宽度 (半宽度)、开槽深度和摆动幅度。预槽 36 是为了实现记录密度比 CD-R 和 DVD-R 的记录密度更高而形成的, 并且适合于使用蓝紫色激光的光学信息记录介质。

[0188] 预槽 36 的磁道间距为 200 至 500nm。磁道间距优选为 450nm 或更小, 更优选为 430nm 或更小。此外, 磁道间距优选为 300nm 或更大, 更优选为 330nm 或更大, 进一步优选为 370nm 或更大。当磁道间距为 200nm 或更大时, 可以精确地形成预槽以防止串扰。当磁道间距为 500nm 或更小时, 可以实现高密度记录。

[0189] 每一个预槽 36 的开槽宽度 (半宽度) 为 50 至 300nm。开槽宽度优选为 290nm 或

更小,更优选为 280nm 或更小,进一步优选为 250nm 或更小。此外,开槽宽度优选为 100nm 或更大,更优选为 120nm 或更大,进一步优选为 140nm 或更大。当预槽 36 的开槽宽度为 50nm 或更大时,可以在形成过程中充分地转移凹槽,并且可以减小在记录过程中的出错率。当开槽宽度为 300nm 或更小时,可以减小在记录过程中形成的坑以防止串扰,并且可以实现充分的调制。

[0190] 每一个预槽 36 的开槽深度为 30 至 150nm。开槽深度优选为 140nm 或更小,更优选为 130nm 或更小,进一步优选为 120nm 或更小。此外,开槽深度优选为 40nm 或更大,更优选为 50nm 或更大,进一步优选为 60nm 或更大。当预槽 36 的开槽深度为 30nm 或更大时,可以获得充分的记录调制。当开槽深度为 150nm 或更小时,可以获得高的反射率。

[0191] 衬底 24 的厚度通常为 0.1 至 1.0mm,优选为 0.2 至 0.8mm,更优选为 0.3 至 0.7mm。

[0192] 在衬底 24 的形成 WORM- 类型记录层 26 的表面上可以形成底涂层,以提高平面性和粘附。

[0193] 底涂层的材料的实例包括聚合物比如聚甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、聚乙烯醇、N-羟甲基丙烯酰胺、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、氯磺化聚乙烯、硝基纤维素、聚氯乙烯、氯化聚烯烃、聚酯、聚酰亚胺、乙酸乙烯酯-氯乙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯和聚碳酸酯;以及表面改性剂,比如硅烷偶联剂。

[0194] 通过将所述材料溶解或分散在恰当溶剂中,并且通过涂布方法比如旋涂、浸涂或挤压涂布将如此获得的涂布液体涂敷到衬底 24 上,可以形成底涂层。

[0195] 底涂层的厚度通常为 0.005 至 20 μm ,优选为 0.01 至 10 μm 。

[0196] WORM- 类型记录层 26

[0197] 在实施方案 (2) 中使用的 WORM- 类型记录层 26 的细节与在实施方案 (1) 中使用的 WORM- 类型记录层 14 的细节相同。

[0198] 光反射层 30

[0199] 在实施方案 (2) 中,可以将光反射层 30 形成在 WORM- 类型记录层 26 上,以提高对激光 46 的反射率以及改善记录/再现性质。在实施方案 (2) 中使用的光反射层 30 的细节与在实施方案 (1) 中使用的光反射层 18 的细节相同。

[0200] 粘合层 32

[0201] 在实施方案 (2) 中,可以将粘合层 32 形成在光反射层 30 和保护性衬底 28 之间,以提高光反射层 30 和保护性衬底 28 之间的粘合。

[0202] 粘合层 32 优选由光固化树脂构成。考虑到防止所得光盘的卷曲,优选的是,该光固化树脂具有小的固化收缩比率。这种光固化树脂的实例包括 UV 固化树脂 (UV 固化粘合剂),比如获自 Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 的 SD-640 和 SD-661。

[0203] 粘合层 32 的厚度优选为 1 至 1000 μm ,以保持弹性。

[0204] 保护性衬底 28

[0205] 在实施方案 (2) 中使用的保护性衬底 28 (伪衬底) 的材料和形状与衬底 24 的材料和形状相同。该保护性衬底 28 的厚度通常为 0.1 至 1.0mm,优选为 0.2 至 0.8mm,更优选为 0.3 至 0.7mm。

[0206] 保护层

[0207] 实施方案 (2) 的光学信息记录介质 10B 中, 可以形成保护层, 以对光反射层 30、WORM- 类型记录层 26 等进行物理和化学保护。

[0208] 保护层的材料的实例包括无机物质, 比如 ZnS、ZnS-SiO₂、SiO、SiO₂、MgF₂、SnO₂ 和 Si₃N₄; 以及, 有机物质, 比如热塑性树脂、热固性树脂和 UV 固化树脂。

[0209] 例如, 可以将塑料材料挤压成膜并且通过粘合剂粘在光反射层上, 以形成保护层。该保护层可以通过真空沉积、溅射、涂布等形成。

[0210] 在保护层使用热塑性或热固性树脂的情况下, 通过将所述树脂溶解在合适的溶剂中以及涂布并干燥如此获得的涂布液体, 可以形成保护层。在保护层使用 UV 固化树脂的情况下, 通过涂敷该树脂或含有该树脂和合适溶剂的涂布液体, 以及用 UV 光辐照所涂布的树脂以使该树脂硬化, 可以形成保护层。根据目的, 可以向这些涂布液体中加入各种添加剂, 比如抗静电剂、抗氧化剂和 UV 吸收剂。

[0211] 保护层的通常厚度为 0.1 μm 至 1mm。

[0212] 其它层

[0213] 除上述层之外, 实施方案 (2) 的光学信息记录介质 10B 还可以具有另外的层, 只要不妨碍本发明的有利效果即可。在实施方案 (2) 中的这些层的细节与在实施方案 (1) 中的细节相同。

[0214] 本发明进一步涉及用于在具有衬底和记录层的光学信息记录介质上记录信息的方法。在本发明的信息记录方法中, 使用激光辐照本发明的光学信息记录介质, 以将信息记录在含有偶氮-金属配合物染料的记录层上, 所述偶氮-金属配合物染料由金属离子或金属氧化物离子和通式 (I-1) 或 (I-2) 所表示的偶氮染料获得。

[0215] 例如, 可以以下列方式将信息记录在上述根据实施方案 (1) 和 (2) 的光学信息记录介质 10A 和 10B 上。

[0216] 首先, 在使光学信息记录介质以恒定线速度 (例如, 0.5 至 10m/秒) 或恒定角速度旋转的同时, 用记录光比如半导体激光辐照光学信息记录介质的衬底侧或保护层侧。利用记录光, 使记录介质的光学性质改变, 并且将信息记录在用光辐照的部分中。在图 1 所示的实施方案中, 记录激光 46 比如半导体激光穿过第一物镜 42 (例如, 数值孔径 NA 为 0.85), 应用到覆盖层 16 侧。当用激光 46 辐照记录介质时, WORM- 类型记录层 14 吸收激光 46 并且局部受热, 并且例如由于产生坑, WORM- 类型记录层 14 的光学性质被物理或化学改变, 因此信息被记录在其上。在图 2 所示的实施方案中, 以同样的方式, 记录激光 46 比如半导体激光穿过第二物镜 48 (例如, 数值孔径 NA 为 0.65) 应用到第二衬底 24 侧。当使用激光 46 辐照记录介质时, WORM- 类型记录层 26 吸收激光 46 并且局部受热, 并且例如由于产生坑, WORM- 类型记录层 26 的光学性质被物理或化学改变, 由此将信息记录在其上。

[0217] 在本发明中, 优选的是通过使用波长为 440nm 或更小的激光 46 辐照来记录信息。记录光优选为发射波长为 440nm 或更小的半导体激光, 进一步优选为发射波长为 390 至 415nm 的蓝紫色半导体激光, 或中心发射波长为 425nm 的蓝紫色 SHG 激光, 所述蓝紫色 SHG 激光是通过用光学波导装置处理中心发射波长为 850nm 的半导体红外激光而获得的。此外, 从记录密度的观点考虑, 优选记录光是发射波长为 390 至 415nm 的蓝紫色半导体激光。通过用半导体激光辐照光学信息记录介质的衬底侧或保护层侧以及通过在记录介质以上述恒定线速度旋转的同时检测反射光, 可以再现记录的信息。

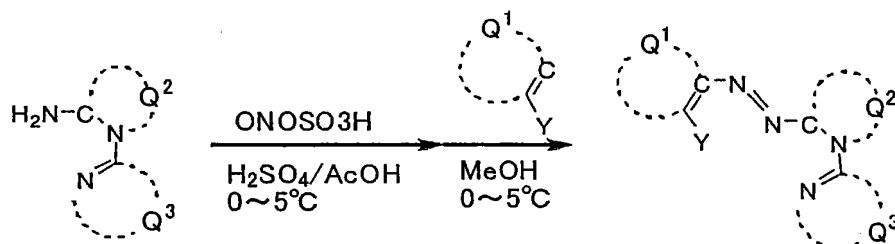
[0218] 下面描述合成本发明的化合物的方法。

[0219] 在日本公开专利公布 61-36362 和 2006-57076 中描述的方法可以被用于合成由通式 (1) 表示的偶氮染料的通常方法,但并不是限制性的。下面说明用于合成本发明的偶氮染料、尤其是通式 (1) 所表示的偶氮染料的方法的典型实例。

[0220] [由通式 (1) 表示的偶氮染料的合成方法]

[0221] 通式 (1)

[0222]

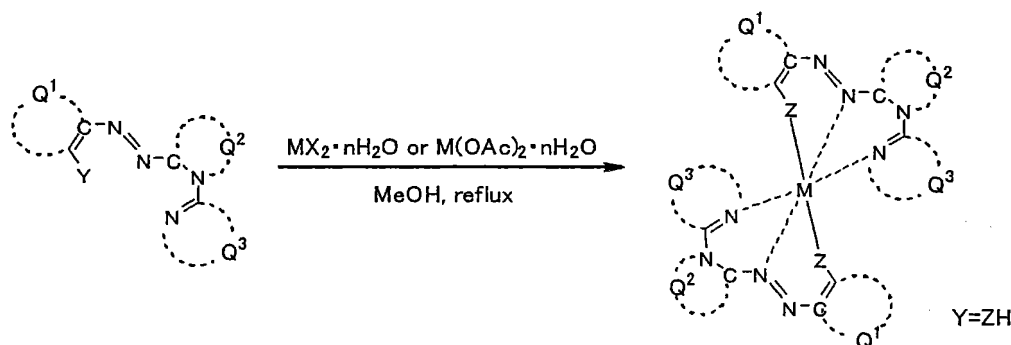


[0223] 在日本公开专利公布 11-130970、11-310728 和 2001-158862 中描述的方法可以被用作使偶氮染料与金属离子反应以获得偶氮-金属配合物染料的通常方法,但这不是限制性的。所述方法中使用的金属盐、反应溶剂等可以进行变化或改进。下面说明用于合成本发明的偶氮-金属配合物染料的方法的典型实例。

[0224] 在下面的方案中,示出了由通式 (1) 所示的偶氮染料和金属离子(或其金属氧化物或盐)合成偶氮-金属配合物染料的实例。在该方案中,M 表示金属离子,X 表示卤化物离子,而 n 表示整数。反应溶剂并不限于 MeOH,并且优选为金属离子可以在其中溶解的醇。反应体系中可以加入或不加入碱。在 M 和 N 之间的每一根虚线都表示配位键。即使当 M 和 N 在实际上没有配位结合时,该化合物也被当作同样的偶氮-金属配合物染料。

[0225] 通式 (1)

[0226]



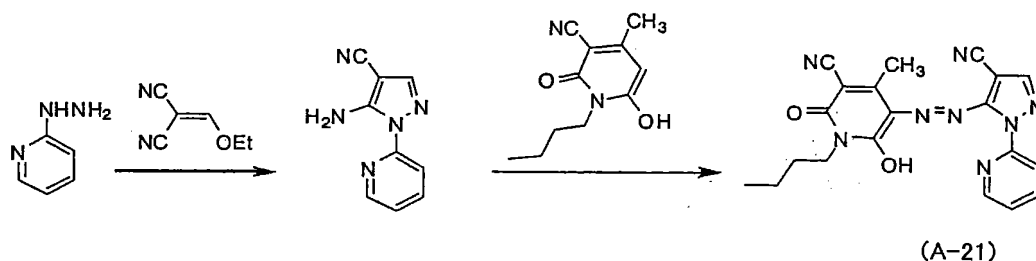
[0227] 下面参考实施例对本发明进行更加详细的描述,但这些实施例没有限制本发明的范围的意图。

[0228] [化合物 (A-21) 的合成]

[0229] 化合物 (4)

[0230] 化合物 (2)

[0231]



[0232] 化合物 (1) 化合物 (3)

[0233] 将 3g 化合物 (1)、3.36g 化合物 (2) 和 30ml EtOH 加入到 100-ml 的茄形烧瓶中, 并且在加热下回流 4 小时。将混合物冷却到室温, 并且通过过滤得到所产生的晶体, 用 EtOH 洗涤, 获得 4.2g 化合物 (3)。所得化合物由 300-MHz¹H-NMR 进行确定:¹H-NMR(DMSO-d₆) [ppm]; δ 8.47(d), 8.1-8.2(s), 8.04(t), 7.79(t), 7.34(d)。

[0234] 然后, 将 2ml 硫酸加入到 100-ml 锥形瓶中, 并且在冰冷却下, 缓慢地向其中加入 9ml 乙酸。向该混合中缓慢地加入 1.4ml 的 40% 亚硝基硫酸, 在保持温度为 0°C 至 5°C 的同时, 逐步向其中加入 1.2g 化合物 (3), 并且将所得混合物搅拌 15 分钟。在冰冷却下, 逐步向 20ml 含有 1.34g 化合物 (4) 的甲醇溶液中加入酸性溶液。将所得液体搅拌 1 小时, 冷却到室温, 并且搅拌 2 小时。所产生的沉淀物通过过滤分离, 并且干燥, 获得 1.6g 化合物 (A-21)。所得化合物由 300-MHz¹H-NMR 进行确定:¹H-NMR(DMSO-d₆) [ppm]; δ 8.64(d), 8.40(s), 8.18(t), 8.04(t), 7.57(dd), 3.90(t), 1.65-1.50(m), 1.30-1.41(m), 1.95(t)。

[0235] [化合物 (A-1) 和 (A-33) 的合成]

[0236] 以与化合物 (A-21) 相同的方式, 合成化合物 (A-1) 和 (A-33)。

[0237] 所得化合物 (A-1) 和 (A-33) 通过 300-MHz¹H-NMR 进行确定。

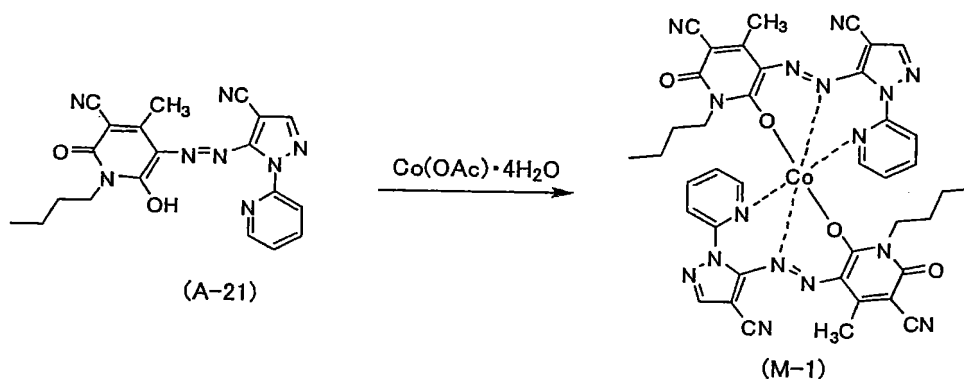
[0238] 化合物 (A-1):¹H-NMR(DMSO-d₆) [ppm]; δ 8.37(d), 8.10(s), 7.87(t), 7.62(d), 7.34(t), 2.93-2.82(m), 1.76-1.50(m), 1.13-0.09(m), 0.63(m)。

[0239] 化合物 (A-33):¹H-NMR(DMSO-d₆) [ppm]; δ 8.62(s), 8.55(d), 8.29(s), 8.16-8.07(dd), 7.96(d), 7.58-7.51(dd), 3.54(s), 1.40(s)。

[0240] 化合物 (A-2)、(A-4)、(A-23)、(A-24)、(A-26)、(A-27) 和 (A-32) 以同样的方式合成。

[0241] [化合物 (M-1) 的合成]

[0242]



[0243] 将 300mg 化合物 (A-21) 和 10ml 乙醇加入到 50-ml 的茄形烧瓶中, 并且在搅拌

的同时,逐滴向其中滴加 0.31ml 的三乙胺。将混合物搅拌 10 分钟,向其中加入 186mg 的 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,并且将所得混合物在加热下回流 3 小时。将混合物冷却到室温,并且所产生的沉淀物通过过滤分离,用 甲醇洗涤,并且干燥,获得 0.28g 化合物 (M-1)。所得化合物通过 MALDI-TOF-MS 进行确定: $[\text{M}-\text{H}^+] = 863$ 。

[0244] [化合物 (M-2) 的合成]

[0245] 除了在反应中采用 $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之外,以与化合物 (M-1) 同样的方式合成化合物 (M-2)。所得化合物通过 MALDI-TOF-MS 进行确定: $[\text{M}-\text{H}^+] = 862$ 。

[0246] [化合物 (M-3) 的合成]

[0247] 除了在反应中采用 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之外,以与化合物 (M-1) 同样的方式合成化合物 (M-3)。所得化合物通过 MALDI-TOF-MS 进行确定: $[\text{M}-\text{H}^+] = 867$ 。

[0248] [化合物 (M-4) 的合成]

[0249] 除了在反应中采用 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 代替 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之外,以与化合物 (M-1) 同样的方式合成化合物 (M-4)。所得化合物通过 MALDI-TOF-MS 进行确定: $[\text{M}-\text{H}^+] = 860$ 。

[0250] 以与化合物 (M-1) 至 (M-4) 的相同方式,合成化合物 (M-5)、(M-6)、(M-8)、(M-9)、(M-10)、(M-11)、(M-12)、(M-13)、(M-16)、(M-17)、(M-18)、(M-19)、(M-20)、(M-21)、(M-23)、(M-26)、(M-28)、(M-29)、(M-30)、(M-31) 和 (M-32)。所得化合物通过 MALDI-TOF-MS 或 ESI-MS 确定。根据本发明的各种偶氮-金属配合物染料可以与同样的方式合成,并且这些化合物可以通过 MALDI-TOF-MS 或 ESI-MS 确定。

[0251] <<光学信息记录介质的制备>>

[0252] (衬底 12 的制备)

[0253] 通过注射成型制备聚碳酸酯树脂衬底,该衬底的厚度为 1.1mm,外径为 120mm,内径为 15mm,具有螺旋形预槽 34,所述预槽 34 具有 320nm 的磁道间距、190nm 的开槽宽度(凹入部分的宽度)、47nm 的开槽深度、 65° 的开槽倾角和 20nm 的摆动幅度。用于注射成型的模板的原版制作采用激光切割(351nm)进行。

[0254] (光反射层 18 的形成)

[0255] 在 Ar 气氛中,使用 Unaxis 制造的 CUBE,通过 DC 溅射在衬底 12 上形成作为真空形成的膜的 60-nm-厚 ANC 光反射层(含 98.1 原子%的 Ag、0.7 原子%的 Nd 和 0.9 原子%的 Cu)。光反射层 18 的厚度通过选择溅射时间加以控制。

[0256] (WORM-类型记录层 14 的形成)

[0257] 将 1g 的合成化合物 (M-1) 溶解在 100ml 的 2,2,3,3-四氟丙醇中,以制备含染料的涂布液体。然后,在 23°C 和 50% RH 的条件下,将所制备的含染料的涂布液体通过旋涂法涂敷到光反射层上,同时在 500 至 2,200rpm 的范围内改变旋转速率,以形成 WORM-类型记录层 14,所述 WORM-类型记录层 14 在凹槽部分 40 上的厚度为 40nm,而在陆地 38 上的厚度为 15nm。分别采用化合物 (M-2)、(M-3)、(M-4)、(M-6)、(M-8)、(M-9)、(M-17)、(M-26)、(M-29)、(M-30)、(M-31) 和 (M-32),以这种方式形成 WORM-类型记录层 14。

[0258] 将所形成的 WORM-类型记录层 14 在清洁的烘箱内进行退火处理。在退火处理中,衬底 12 由通过隔离物保持距离的垂直叠加杆在 80°C 支持 1 小时。

[0259] (阻挡层 20 的形成)

[0260] 在 Ar 气氛下,采用 Unaxis 制造的 CUBE,通过 DC 溅射在 WORM-类型记录层 14 上形

成 10-nm- 厚的 Nb₂O₅ 的阻挡层 20。

[0261] (覆盖层 16 的粘附)

[0262] 采用内径为 15mm 并且外径为 120mm 的聚碳酸酯膜 (获自 Teijin 的 PUREACE, 80-μm 厚) 作为覆盖层 16。在聚碳酸酯膜的一侧上设置玻璃化转变温度为 -26℃ 的粘附层, 使得粘附层和聚碳酸酯膜的总厚度为 100 μm。

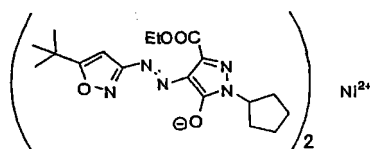
[0263] 将覆盖层 16 放置在阻挡层 20 上, 使得阻挡层 20 面向粘附层。然后, 用按压元件对该覆盖层 16 进行按压, 以使覆盖层 16 粘附在阻挡层 20 上。通过上述方法, 制备出了具有图 1 所示层结构的光学信息记录介质 10A。

[0264] 以同样的方式分别制备实施例 1 至 13 的光学信息记录介质。

[0265] (比较例 1 至 4) 光学信息记录介质的制备

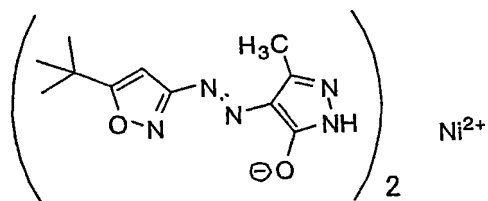
[0266] 除了在 WORM- 类型记录层 14 中采用比较化合物 (A) 至 (D) 代替化合物 (M-1) 之外, 以与实施例 1 相同的方式制备比较例 1 至 4 的光学信息记录 介质。比较化合物 (A), 描述于日本公开专利出版 2001-158862 中,

[0267]



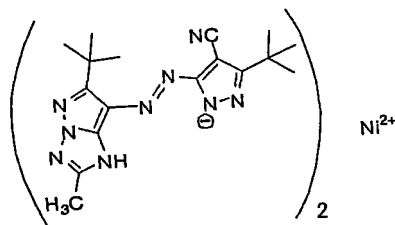
[0268] 比较化合物 (B), 描述于日本公开专利公布 2001-158862 中,

[0269]



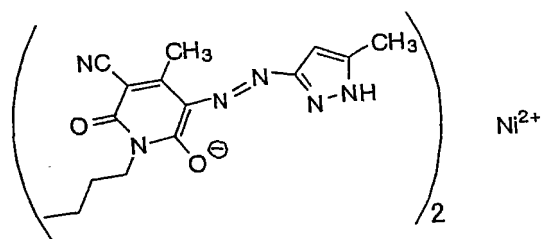
[0270] 比较化合物 (C), 描述于日本公开专利公布 2006-142789 中,

[0271]



[0272] 比较化合物 (D), 描述于日本公开专利公布 2001-306070 中,

[0273]



[0274] < 光学信息记录介质的评价 >

[0275] (1) C/N (载波噪音比) 的评价

[0276] 在时钟脉冲频率为 66 MHz 并且线速度为 4.92m/s 的条件下, 使用具有 403-nm 激光和 NA 0.85 检波器的记录/再现评价仪 (Pulstec Industrial Co., Ltd. 生产的 DDU1000), 在每一种所制备的光学信息记录介质中记录并再现 0.16- μ m 信号 (2T)。记录坑由光谱分析仪 (Rohde&Schwarz 制造的 FSP-3) 再现。采用记录后在 16MHz 处的输出作为载波输出, 采用记录前在 16MHz 处的输出作为噪音输出, 并且由记录之后的输出 - 记录之前的输出, 获得 C/N 值。在这种评价中, 通过本发明的光学信息记录方法将信号记录在凹槽上。此外, 记录功率为 5mW, 再现功率为 0.3mW。结果示出在表 1 中。采用 2T 记录 C/N 比作为记录性质的量度。随着记录功率增加, 2T 记录 C/N 比增加。当在大约 5mW 处的 C/N 比 (记录之后) 为 35dB 或更大时, 记录介质具有充分的记录灵敏度和再现信号强度, 因而具有令人满意的记录性质。

[0277] (2) 染料膜的耐光性的评价

[0278] 制备实施例 1 至 13 和比较例 1 至 4 的含染料的涂布液体, 并且在 23°C 和 50% RH 的条件下, 由旋涂法将每一种涂布液体涂敷到 1.1-mm-厚玻璃板上, 同时在 500 至 1,000rpm 的范围内改变旋转速率。将带有染料膜的玻璃板在 23°C 和 50% RH 的条件下储存 24 小时, 然后使用旋转木马型耐光性测试仪 (Eagle Engineering 制造的 Cell Tester Model III, 装备有 Schott 制造的 WG320Filter), 进行耐光性测试。在即将进行耐光性测试之前和耐光性测试之后的 48 小时, 采用 SHIMADZU 制造的 UV-1600PC 测量染料膜的吸收光谱, 并且评价在最大吸收波长处的吸收率的变化。

[0279] 表 1

[0280]

	通式	偶氮染料	染料膜的耐光性 ⁽¹⁾	记录/再现性质(2T记录C/N) ⁽²⁾
实施例1	(2)	(M-1)	优异	优异
实施例2	(2)	(M-2)	优异	优异
实施例3	(2)	(M-3)	良好	优异
实施例4	(2)	(M-4)	良好	优异
实施例5	(4)	(M-6)	优异	良好
实施例6	(3)	(M-8)	良好	良好
实施例7	(2)	(M-9)	良好	优异
实施例8	(2)	(M-17)	良好	优异
实施例9	(2)	(M-26)	良好	优异
实施例10	(2)	(M-29)	优异	良好
实施例11	(2)	(M-30)	良好	优异
实施例12	(2)	(M-31)	良好	良好
实施例13	(4)	(M-32)	优异	良好
比较例1	—	化合物(A)	一般	良好
比较例2	—	化合物(B)	差	— ⁽³⁾
比较例3	—	化合物(C)	差	良好
比较例4	—	化合物(D)	— ⁽³⁾	— ⁽³⁾

[0281] (1) 用 Xe 光辐照之后 48 小时, 当在吸收 λ_{\max} 处的残留染料比率为 90% 或更大时被评价为“优异”, 当该比率为 85% 或更大并且小于 90% 时, 被评价为“良好”, 当该比率为 75% 或更大并且小于 85% 时, 被评价为“一般”, 而当该比率小于 75% 时, 被评价为“差”;

[0282] (2) 当 2T 记录 C/N 为 35dB 或更大时, 被评价为“优异”, 当该比率为 30dB 或更大并且小于 35dB 时, 被评价为“良好”, 而当该比率小于 30dB 时, 被评价为“差”; 以及

[0283] (3) 由于差的溶解性导致不能充分地形成记录层, 因此不能进行测量或记录。

[0284] 如表 1 所示, 在实施例 1 至 13 中使用的偶氮 - 金属配合物染料相比于在比较例 1 至 4 中使用的常规偶氮 - 金属配合物染料, 在耐光性和记录 / 再现性质上更优异。此外, 实施例 1 至 5 和 7 中的每一种光学信息记录介质都使用再现光连续辐照 1 小时, 并且观察 9T 信号波形 (电压电平)。结果, 在再现 1 小时之后, 9T 信号只改变 0% 至 1%。相反, 比较化合物 (C) 的 9T 信号改变 2% 或更大。从该比较明显的是本发明的化合物具有优异的再现耐久性。

[0285] 此外, 根据本发明的实施例的偶氮 - 金属配合物染料在涂布溶剂中具有优异的溶解性, 并且在膜中具有优异的稳定性。

[0286] < 染料溶液的耐光性的评价 >

[0287] 将根据本发明的实施例的每一种偶氮 - 金属配合物染料都溶解在 2,2,3,3- 四氟丙醇中, 以使吸收率为 0.95 至 1.05 (池宽度为 1cm)。以与上述染料膜相同的方式评价由

此获得的溶液的耐光性。结果,所有溶液都在耐光性上非常优异,并且在 48 小时之后,具有 85%或更大的残留染料比。耐光性是各种应用所需要的重要性质。本发明的偶氮-金属配合物染料在膜和溶液中都显示优异的耐光性,因而可以在油墨、滤色器、色变换过滤器、照相材料、热传递记录材料等的各种应用中显示优异的功能。

[0288] 此外,即使在 150°C或更高温度下,处于粉末状态和膜状态的实施例的偶氮-金属配合物染料也不分解。因而,显然,本发明的偶氮-金属配合物染料具有优异的热稳定性。本发明的偶氮-金属配合物染料可以在油墨、滤色器、色变换过滤器、照相材料等的各种应用中显示优异的功能。

[0289] 应当指出,本发明的光学信息记录介质和偶氮-金属配合物染料并不限于上述实施方案,在不偏离本发明范围的情况下,可以进行各种变化和改进。

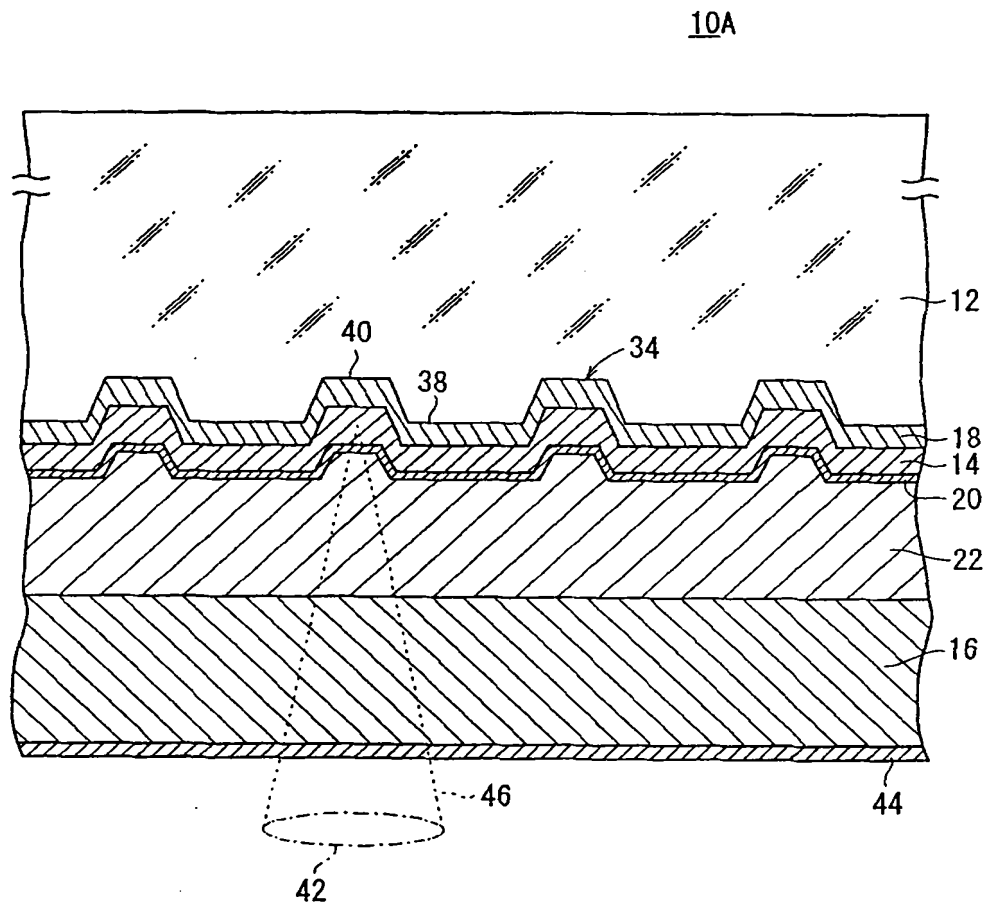


图 1

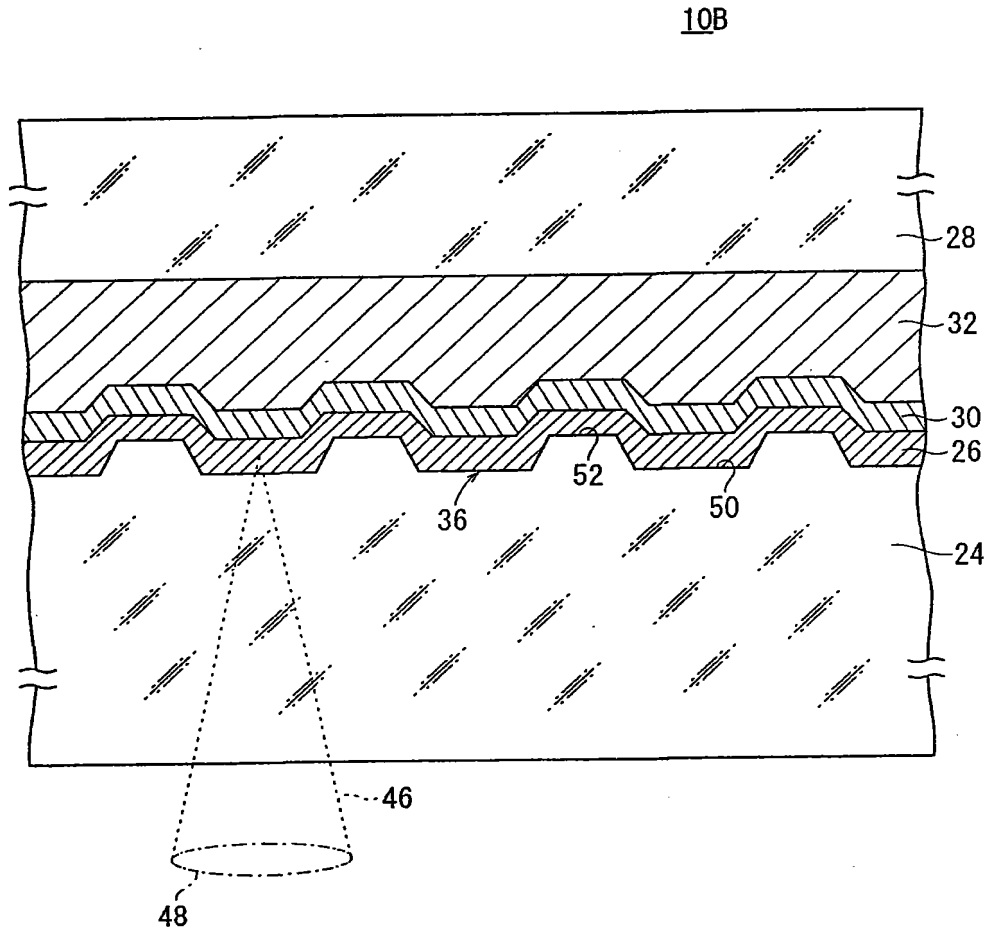


图 2