

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-524201

(P2004-524201A)

(43) 公表日 平成16年8月12日(2004.8.12)

(51) Int. Cl.⁷

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

G 1 1 B 7/26

F I

B 4 1 M 5/26

G 1 1 B 7/24

G 1 1 B 7/26

Y

5 1 6

5 3 1

テーマコード (参考)

2 H 1 1 1

5 D 0 2 9

5 D 1 2 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 81 頁)

(21) 出願番号 特願2002-586340 (P2002-586340)
 (86) (22) 出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月26日 (2003.9.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/003086
 (87) 国際公開番号 W02002/089128
 (87) 国際公開日 平成14年11月7日 (2002.11.7)
 (31) 優先権主張番号 101 15 227.2
 (32) 優先日 平成13年3月28日 (2001.3.28)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 101 36 064.9
 (32) 優先日 平成13年7月25日 (2001.7.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 01130527.3
 (32) 優先日 平成13年12月21日 (2001.12.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国 レーフェルクゼン (番地なし)
 D-51368 Leverkusen, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 情報層中に吸光性化合物としてジアザヘミシアニン色素を含有する光学データ記憶媒体

(57) 【要約】

1層以上の反射層で場合により既に被覆されており、かつ光書き込み可能な情報層、場合により1層以上の反射層及び場合により保護層又は付加的な基板又は最上層が表面上に適用されている有利には透明な基板を有する光学データ記憶媒体であって、該データ記憶媒体は青色光又は赤色光、有利にはレーザ光を用いて書き込み及び読み出し可能であり、その際、前記情報層が吸光性化合物及び場合によりバインダーを含有する光学データ記憶媒体において、少なくとも1つのジアザヘミシアニン色素を吸光性化合物として使用することを特徴とする光学データ記憶媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

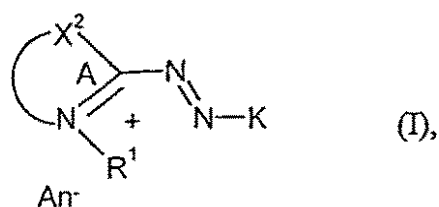
1 層以上の反射層で場合により既に被覆されており、かつ光書き込み可能な情報層、場合により 1 層以上の反射層及び場合により保護層又は付加的な基板又は最上層が表面上に適用されている有利には透明な基板を有する光学データ記憶媒体であって、該データ記憶媒体は青色光又は赤色光、有利にはレーザ光を用いて書き込み及び読み出し可能であり、その際、前記情報層が吸光性化合物及び場合によりバインダーを含有する光学データ記憶媒体において、少なくとも 1 つのジアザヘミシアニン色素を吸光性化合物として使用することを特徴とする光学データ記憶媒体。

【請求項 2】

10

ヘミシアニンが式 (I)

【化 1】

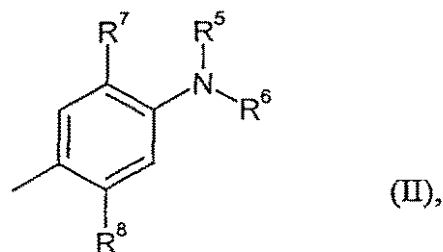


[式中、

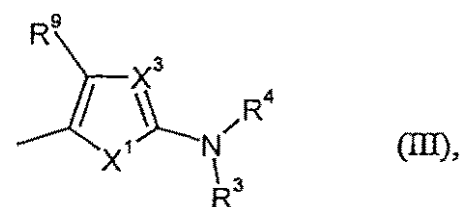
20

K は式 (II) から (IV)

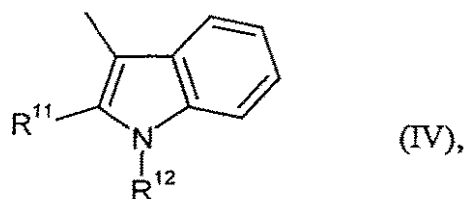
【化 2】



30



40



の基を表し、

X¹ は O 又は S を表し、

X² は O、S、CH 又は N - R² を表し、

X³ は N、CH 又は C - CN を表し、

50

R^1 、 R^2 及び R^{12} は互いに無関係に $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_6$ - アルケニル、 $C_5 \sim C_7$ - シクロアルキル又は $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキルを表し、

A は X^2 及びその間に結合される C 原子と一緒に、1 ~ 4 個のヘテロ原子を有してよく、かつ / 又はベンゼン縮合又はナフタレン縮合されていてよく、かつ / 又は非イオン性基によって置換されていてよい 5 員の芳香族の及び / 又は準芳香族の複素環を表し、

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は互いに無関係に水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_4 \sim C_7$ - シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキル又は複素環基を表すか、又は

NR^3 R^4 又は NR^5 R^6 は互いに無関係に、N を介して結合され、かつ付加的に N 又は O 原子を有してよく、かつ / 又は非イオン性基によって置換されていてよい 5 員又は 6 員の飽和環を表し、

R^7 は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ又はハロゲンを表すか、又は

R^7 及び R^5 は O 又は N 原子を有してよく、かつ / 又は非イオン性基によって置換されていてよい 2 員又は 3 員の架橋を形成し、

R^8 は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、ハロゲン、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル、 $O-CO-R^{10}$ 、 $NH-CO-R^{10}$ 、 $O-SO_2-R^{10}$ 又は $NH-SO_2-R^{10}$ を表し、

R^9 は水素、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ - アリールを表し、

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_4 \sim C_7$ - シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、モノ - もしくはビス - $C_1 \sim C_{16}$ - アルキルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールアミノ又は複素環基を表し、

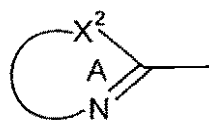
R^{11} は水素、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ - アリールを表し、かつ

A^{n-} はアニオンを表す] に相当する、請求項 1 記載の光学データ記憶媒体。

【請求項 3】

式 (I) 中の式

【化 3】



(V)

の環 A が、特に有利にはチアゾール - 2 - イル、ベンゾチアゾール - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル、ベンズイミダゾール - 2 - イル、イミダゾール - 2 - イル、ピラゾール - 3 - イル、1, 3, 4 - トリアゾール - 2 - イル、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イル、1, 2, 4 - チアジアゾール - 5 - イル、2 - もしくは 4 - ピリジル又は 2 - もしくは 4 - キノリルを表し、その際、前記環はそれぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ - アシルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールカルボニルアミノ、モノ - もしくはジ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルアミノ、 $N-C_1 \sim C_6$ - アルキル - $N-C_6 \sim C_{10}$ - アリールアミノ、ピロリジノ、モルホリノ又はピペラジノによって置換されていてよい、請求項 2 記載の光学データ記憶媒体。

【請求項 4】

ジアザヘミシアニンが式 (I)

[式中、

式

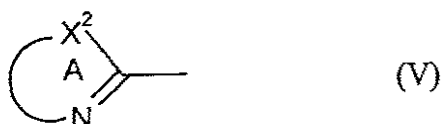
10

20

30

40

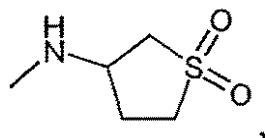
【化 4】



の環 A がチアゾール - 2 - イル、ベンゾチアゾール - 2 - イルを表し、その際、 X^2 は S を表し、かつ前記基はそれぞれ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、塩素、シアノ、メトキシカルボニル又はエトキシカルボニルによって置換されていてよいが、又は 1, 3, 4 - トリアゾリル又は 1, 3, 4 - チアジアゾリルを表し、その際、 X^2 は N - R^2 又は S のそれぞれを表し、かつ前記基はそれぞれ、メチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、アミノ、アニリノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、N - メチル - N - シアンエチルアミノ、N - メチル - N - ヒドロキシエチルアミノ、N - メチル - N - フェニルアミノ、ジ - (シアンエチル) アミノ、ジ - (ヒドロキシエチル) アミノ、シアンエチルアミノ、ヒドロキシエチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ又は式

10

【化 5】



20

の基によって置換されていてよく、

K は式 (I I)、(I I I) 又は (I V) の基を表し、

X^1 は O 又は S を表し、

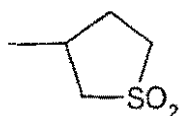
X^3 は N、CH 又は C - CN を表し、

R^1 、 R^2 及び $R^{1,2}$ は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、アリル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル又はエトキシエチルを表し、

30

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル、プロピオニルオキシエチル又は式

【化 6】



40

の基を表し、

かつ R^3 及び R^5 は付加的に水素を表してよいが、又は

$N R^3 R^4$ 及び $N R^5 R^6$ は互いに無関係にピロリジノ、ピペリジノ、N - メチルピペラジノ、N - エチルピペラジノ、N - ヒドロキシエチルピペラジノ又はモルホリノを表し、

R^7 は水素、メチル、メトキシ又は塩素を表すか、又は

R^7 ; R^5 は - (CH₂)₂ -、- (CH₂)₃ -、- C (CH₃) - CH₂ - C (CH₃)₂ - 又は - O - (CH₂)₂ - の架橋を表し、

R^8 は水素、メチル、メトキシ又は塩素を表し、

50

R^9 は水素を表し、

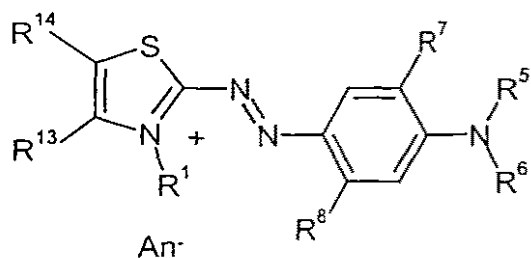
R^{11} は水素、メチル又はフェニルを表し、かつ

An^- はアニオンを表す]に相当する、請求項2又は3記載の光学データ記憶媒体。

【請求項5】

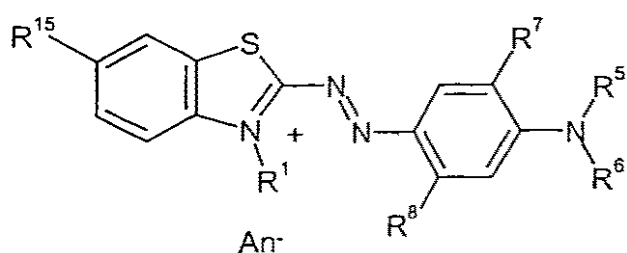
ジアザヘミシアニンは式(VI)から(IX)

【化7】



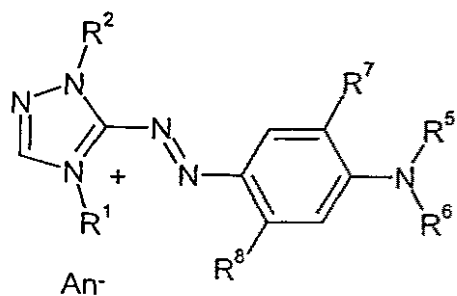
(VI),

10



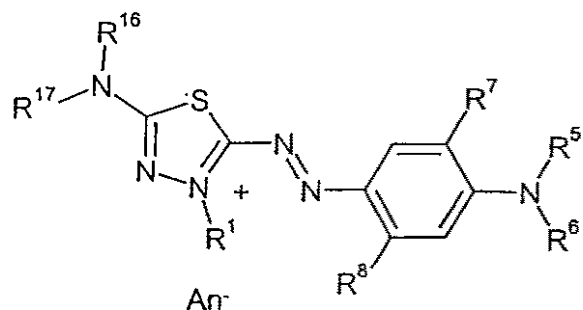
(VII),

20



(VIII),

30



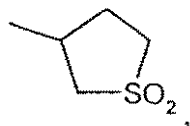
(IX),

40

[式中、

R^1 及び R^2 は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【化 8】



の基を表し、

R^5 及び R^6 は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル又はアセトキシエチルを表すか、又は 10

R^5 R^6 はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、

R^7 は水素を表すか、又は

R^7 ; R^5 は $-(CH_2)_2-$ 、 $-C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-$ 又は $-O-(CH_2)_2-$ の架橋を表し、

R^8 は水素を表し、

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、塩素、ニトロ又はシアノを表し、

R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ 20

R^{16} は付加的に水素を表すか、又は

R^{16} R^{17} はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、かつ

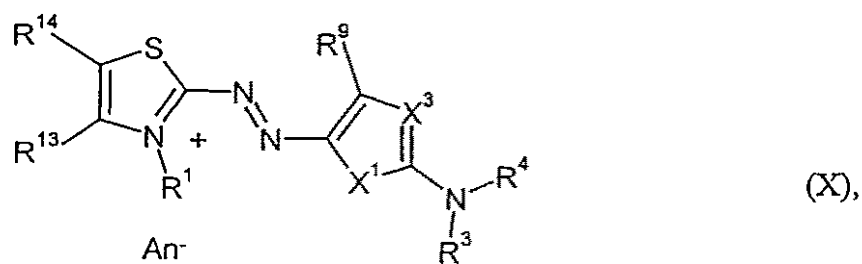
An はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、 30

その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい]に相当する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の光学データ記憶媒体。

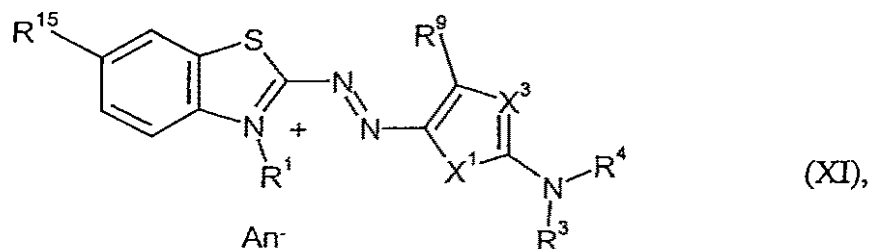
【請求項 6】

ジアザヘミシアニンは式 (X) から (XII) の

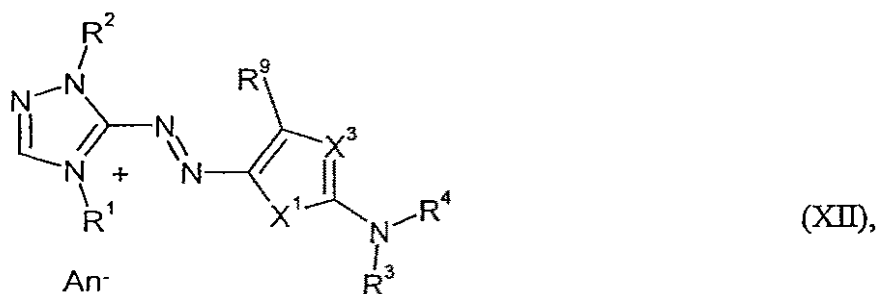
【化 9】



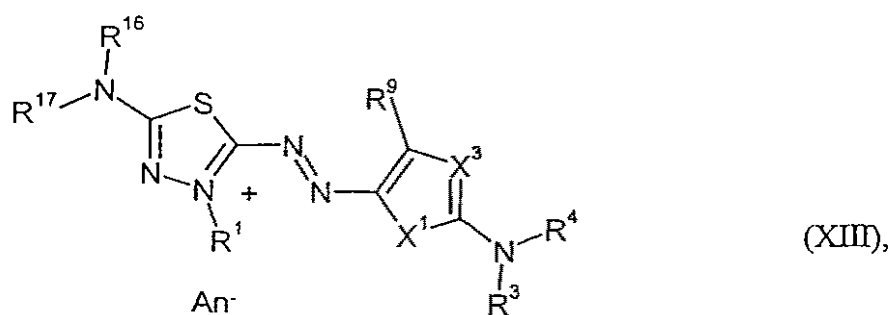
10



20



30

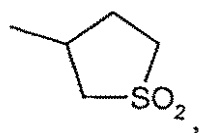


〔式中、

R^1 及び R^2 は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

40

【化 10】



の基を表し、

 X^1 は O を表し、かつ

50

X^3 は C H を表すか、又は

X^1 は S を表し、かつ

X^3 は N、C H 又は C - C N を表し、

R^3 及び R^4 は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル又はアセトキシエチルを表すか、又は

$N R^3 R^4$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、

R^9 は水素を表し、

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、クロロ、ニトロ又はシアノを表し、

R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ

R^{16} は付加的に水素を表すか、又は

$N R^{16} R^{17}$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、かつ

$A n^+$ はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、

その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい]に相当する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の光学データ記憶媒体。

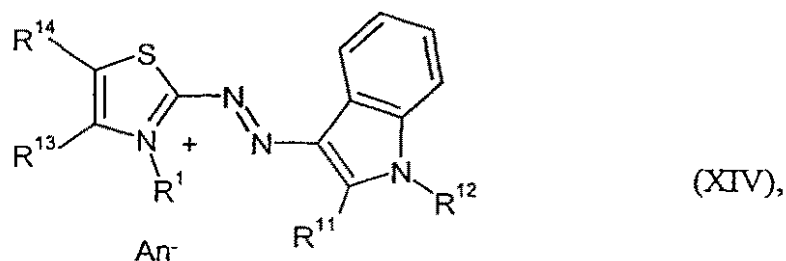
【請求項 7】

ジアザヘミシアニンは式 (XIV) から (XVII)

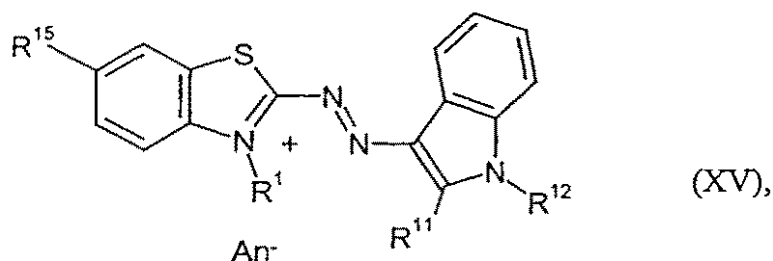
10

20

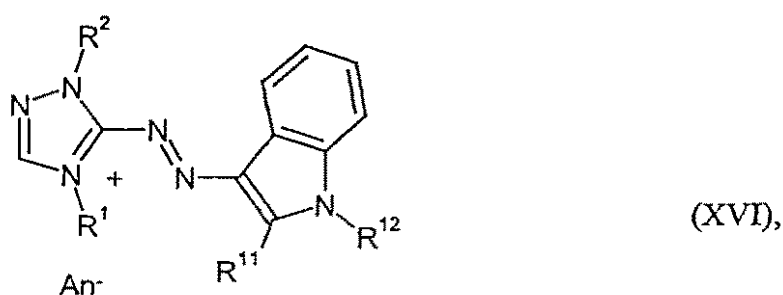
【化 1 1】



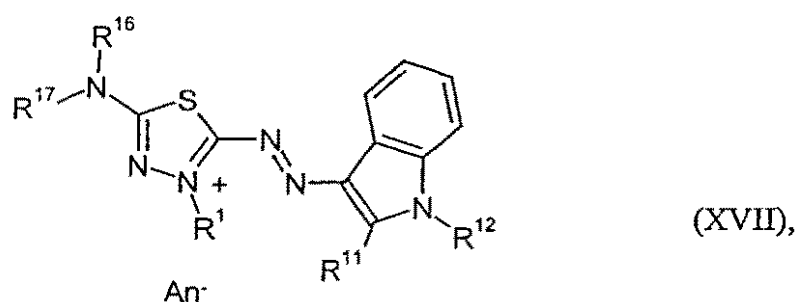
10



20



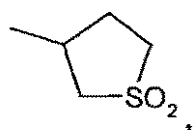
30



[式中、

R¹、R² 及び R^{1 2} は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【化 1 2】



の基を表し、

R^{1 3}、R^{1 4} 及び R^{1 5} は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、クロロ、ニトロ又

50

はシアノを表し、

R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ

R^{16} は付加的に水素を表すか、又は

$N R^{16} R^{17}$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、

R^{11} は水素、メチル又はフェニルを表し、かつ

An^- はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、

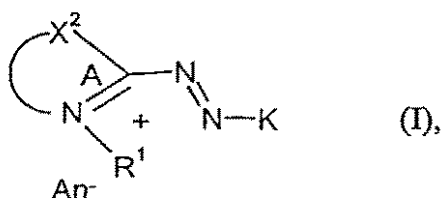
10

その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい]に相当する、請求項1から4までのいずれか1項記載の光学データ記憶媒体。

【請求項8】

式(I)

【化13】



20

の式中の R^1 、 A 、 X^2 、 K 及び An^- が請求項2記載の意味を有するジアザヘミシアニン。

【請求項9】

ヘミシアニンが420～650nmの範囲で吸収極大 m_{ax2} を有する、書き込み可能な光学データ記憶媒体の情報層における、ジアザヘミシアニンの使用。

30

【請求項10】

データ記憶媒体が青色レーザ光を用いて書き込み及び読み出しされる、書き込み可能な光学データ記憶媒体の情報層における、ジアザヘミシアニンの使用。

【請求項11】

請求項1記載の光学データ記憶媒体の製造方法において、反射層によって場合により既に被覆された有利には透明な基板を、場合により適当なバインダー及び添加剤及び場合により適当な溶剤と組み合わせてジアザヘミシアニンで被覆し、かつ場合により反射層、中間層及び場合により保護層又は付加的な基板又は最上層を提供することを特徴とする、請求項1記載の光学データ記憶媒体の製造方法。

40

【請求項12】

青色光又は赤色光、特に青色光、殊に青色レーザ光を用いて書き込まれている、請求項1記載の光学データ記憶媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、情報層中に吸光性化合物としてジアザヘミシアニン色素を含有する有利には1回書き込み可能な光学データ記憶媒体並びにその製造方法に関する。

【0002】

特定の吸光性物質又はその混合物を使用する書き込み可能な光学データ記憶媒体は、特に

50

青色レーザダイオード、特にGaN又はSHGレーザダイオード(360~460nm)で行う高密度書き込み可能な光学データ記憶媒体の場合に使用するために、かつ/又は赤色(635~660nm)又は赤外(780~830nm)レーザダイオードで行うDVD-R又はCD-Rディスクの場合に使用するために、かつ例えばポリマー基板、特にポリカーボネートにスピンコーティング又は蒸着によって前記の色素を適用するために適当である。

【0003】

最近では、書き込み可能なコンパクトディスク(CD-R、780nm)の販売において多大な成長がみられ、このディスクは技術的に確立されたシステムである。

【0004】

次世代の光学データ記憶媒体-DVDは最近では市場に導入されている。より短波長のレーザ光線(635~660nm)及びより高い開口数NAを使用することによって書き込み密度を高めることができる。書き込み可能なフォーマットはこの場合にはDVD-Rである。

【0005】

青色レーザダイオード(GaNベース、JP-A-08191171号又は第二高調波発生SHGに基づく、JP-A-09050629号)(360nm~460nm)を使用する高いレーザ出力を有する光学データ記憶フォーマットが今日開発されている。書き込み可能な光学データ記憶媒体は従ってこの世代でも使用される。達成できる記憶密度は情報面におけるレーザスポットの集束に依存する。該スポットサイズはレーザ波長/NAで評価される。NAは使用される対物レンズの開口数である。その目的はできる限り高い記憶密度を得るためにできる限り小さな波長を使用することである。半導体レーザダイオードに基づいて390nmが最近では可能である。

【0006】

特許文献は色素をベースとし、かつCD-R及びDVD-Rシステムのために同様に適当な書き込み可能な光学データ記憶媒体を記載している(JP-A11043481号及びJP-A10181206号)。高い反射率、読み出し信号の高い変調レベル及び記録の間の十分な感度のために、CD-RのIR波長780nmが色素の吸収ピークの長波長側の基底部にあり、かつDVD-Rの赤色波長635nm又は650nmが色素の吸収ピークの短波長側の基底部にあるという事実が使用される。JP-A02557335号、JP-A10058828号、JP-A06336086号、JP-A02865955号、WO-A09917284号及び5,266,699号において、前記の構想は、短波長側における450nmの作業波長領域及び吸収ピークの長波長側における赤色及び赤外領域をカバーするように拡張されている。

【0007】

前記の光学的特性の他に、吸光性有機物質からなる書き込み可能な情報層は書き込み及び読み出しの間のノイズ信号を最小化するためにできる限り非晶質な形態を有さねばならない。この目的のために、溶液からスピンコーティングによって又は蒸着及び/又は昇華によって前記物質を適用する場合に、吸光性物質の結晶化を真空中での金属層又は誘電性層での引き続いての上塗を通じて妨げることが特に有利である。

【0008】

吸光性物質の非晶質層は有利には高い熱変形安定性を有するべきである。それというのモスパッタリング又は蒸着によって吸光性情報層に適用される有機又は無機の材料の更なる層は拡散によって不明確な境界を形成し、こうして反射率に悪影響を及ぼすからである。更に吸光性物質がポリマー基板との境界で不適な熱変形安定性を有する場合に、吸光性材料は該ポリマー基板中に拡散し、再び反射率に悪影響を及ぼすことがある。

【0009】

吸光性物質が高すぎる蒸気圧を有する場合に、前記の物質は高真空における更なる層の前記のスパッタリング又は蒸着の間に昇華し、従って所望の層厚を低減することがある。このことはまた反射率に悪影響を及ぼす。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

従って本発明の課題は、書き込み可能な光学データ記憶媒体の情報層での使用のため、特に340～680nmのレーザ波長範囲における高密度書き込み可能な光学データ記憶フォーマットのための高い要求（例えば光安定性、有利な信号／雑音比、基板材料への無損傷の適用など）を満たす適当な化合物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

意想外にも、ジアザヘミシアニンの群の色素からの吸光性化合物は特に、前記の要求プロフィールを満たすために適当であることが判明した。

【 0 0 1 2 】

従って本発明は、場合により1つ以上の反射層で既に被覆されており、かつ光書き込み可能な情報層、場合により1つ以上の反射層及び場合により保護層又は付加的な基板又は最上層が表面に適用される有利には透明な基板を有する光学データ記憶媒体であって、該データ記憶媒体は青色又は赤色光、有利にはレーザ光を用いて書き込み及び読み出し可能であり、その際、情報層は吸光性化合物及び場合によりバインダーを含有する光学データ記憶媒体において、少なくとも1つのジアザヘミシアニン色素を吸光性化合物として使用することを特徴とする光学データ記憶媒体に関する。

10

【 0 0 1 3 】

青色レーザ光が特に有利である。

【 0 0 1 4 】

吸光性化合物は有利には熱変性可能であるべきである。有利には熱変性は<600、特に有利には<400、より特に有利には<300、特に<200の温度で行われる。かかる変性は、例えば吸光性化合物の発色中心の分解又は化学変性であってよい。

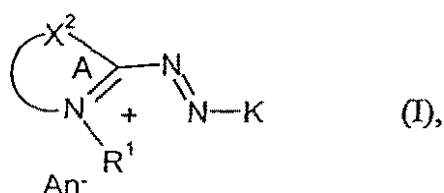
20

【 0 0 1 5 】

式(I)

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



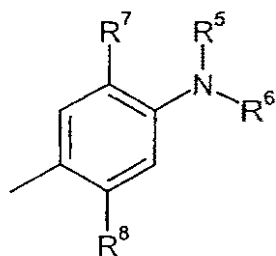
30

[式中、

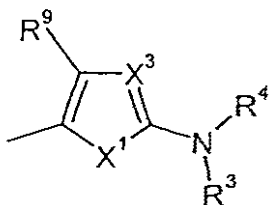
Kは式(II)～(IV)

【 0 0 1 7 】

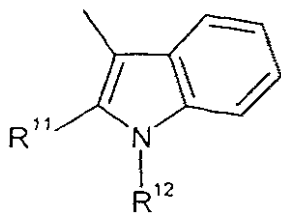
【 化 2 】



(II),



(III),



(IV),

10

20

の基を表し、

X^1 はO又はSを表し、

X^2 はO、S又はN - R^2 を表し、

X^3 はN、CH又はC - CNを表し、

R^1 、 R^2 及び R^{12} は互いに無関係に $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_6$ - アルケニ 30

ル、 $C_5 \sim C_7$ - シクロアルキル又は $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキルを表し、
Aは X^2 及びその間に結合されるC原子と一緒に、互いに無関係に1～4個の複素
原子を有してよい及び/又はベンゼン縮合又はナフタレン縮合されていてよい及び/又は
非イオン性基又はイオン性基によって置換されていてよい5員又は6員の芳香族の又は準
芳香族の複素環を表し、

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は互いに無関係に $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_4 \sim C_7$ - シク
ロアルキル、 $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキル又は複素環式基を表し、又は

NR^3R^4 又は NR^5R^6 は互いに無関係に、Nを介して結合されかつ付加的にN又はO
原子を有してよく、かつ/又は非イオン性基によって置換されていてよい5又は6員の飽
和の環を表し、

40

R^7 は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ又はハロゲンを表すか
、又は

R^7 及び R^5 は、O又はN原子を有してよくかつ/又は非イオン性基によって置換されて
いてよい2員又は3員の架橋を形成し、

R^8 は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、ハロゲン、シアノ、
 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル、O - CO - R^{10} 、NH - CO - R^{10} 、O - SO
2 - R^{10} 又は NH - SO₂ - R^{10} を表し、

R^9 は水素、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ - アリールを表し、

R^{10} は水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_4 \sim C_7$ - シクロアルキル、 $C_7 \sim C_{16}$ -
アラルキル、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、モノ - もしくはビス - $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル 50

アミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリアルアミノ又は複素環式基を表し、

R^{11} は水素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル又は $C_6 \sim C_{10}$ -アリールを表し、かつ

An^- はアニオンを表す] のジアザヘミシアニンが有利である。

【0018】

適当な非イオン性基は、例えば $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ -アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ -アルカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ、モノ-もしくはジ- $C_1 \sim C_4$ -アルキルアミノである。

【0019】

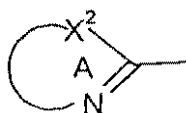
アルキル、アルコキシ、アリール及び複素環式基は場合により付加的な基、例えばアルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、 $CO-NH_2$ 、アルコキシ、トリアルキルシリル、トリアルキルシロキシ又はフェニルを含んでよく、該アルキル及びアルコキシ基は直鎖状又は分枝鎖状であってよく、該アルキル基は部分的にハロゲン化又は過ハロゲン化されていてよく、該アルキル及びアルコキシ基はエトキシ化又はプロポキシ化又はシリル化されていてよく、アリール又は複素環式基上の隣接したアルキル及び/又はアルコキシ基は一緒になって3員又は4員の架橋を形成してよく、かつ該複素環式基はベンゼン縮合及び/又は第四級化されていてよい。

【0020】

式

【0021】

【化3】



(V)

の環Aは特に有利にはチアゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル、ベンズオキサゾール-2-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、イミダゾール-2-イル、ピラゾール-3-イル、1,3,4-トリアゾール-2-イル、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、1,2,4-チアジアゾール-5-イル、2-もしくは4-ピリジル又は2-もしくは4-キノリルを表し、その際、前記の環は $C_1 \sim C_6$ -アルキル、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_6$ -アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ -アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ -アシルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ -アリールカルボニルアミノ、モノ-又はジ- $C_1 \sim C_6$ -アルキルアミノ、 $N-C_1 \sim C_6$ -アルキル- $N-C_6 \sim C_{10}$ -アリールアミノ、ピロリジノ、モルホリノ又はピペリジノによって置換されていてよい。

【0022】

特に有利な形においては使用されるジアザヘミシアニンは式(I)

[式中、

式

【0023】

【化4】

10

20

30

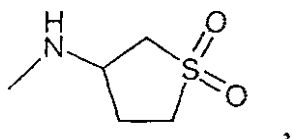
40



の環 A はチアゾール - 2 - イル、ベンゾチアゾール - 2 - イルを表し、その際、 X^2 は S を表し、かつ前記の基はそれぞれメチル、エチル、メトキシ、エトキシ、塩素、シアノ、メトキシカルボニル又はエトキシカルボニルによって置換されており、又は 1, 3, 4 - トリアゾリル又は 1, 3, 4 - チアジアゾリルを表し、その際、 X^2 は N - R^2 又は S を表し、かつ前記の基はそれぞれメチル、エチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、アミノ、アニリノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、N - メチル - N - シアンエチルアミノ、N - メチル - N - ヒドロキシ - エチルアミノ、N - メチル - N - フェニルアミノ、ジ - (シアンエチル) アミノ、ジ - (ヒドロキシエチル) アミノ、シアンエチルアミノ、ヒドロキシエチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、モルホリノ又は式

【 0 0 2 4 】

【 化 5 】



20

の基を表し、

K は式 (I I)、(I I I) 又は (I V) の基を表し、

X^1 は O 又は S を表し、

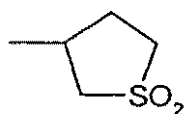
X^3 は N、CH 又は C - CN を表し、

R^1 、 R^2 及び $R^{1,2}$ は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、アリル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル又はエトキシエチルを表し、

R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、フェニルプロピル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、シアノプロピル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル、プロピオニルオキシエチル又は式

【 0 0 2 5 】

【 化 6 】



40

の基を表し、

かつ、 R^3 及び R^5 は付加的に水素を表してよいが、又は

$N R^3 R^4$ 及び $N R^5 R^6$ は互いに無関係にピロリジノ、ピペリジノ、N - メチルピペラジノ、N - エチルピペラジノ、N - ヒドロキシエチルピペラジノ又はモルホリノを表し、

R^7 は水素、メチル、メトキシ又は塩素を表すか、又は

R^7 、 R^5 は - (CH₂)₂ -、- (CH₂)₃ -、- C (CH₃) - CH₂ - C (CH

50

R^8 は水素、メチル、メトキシ又は塩素を表し、
 R^9 は水素を表し、
 R^{11} は水素、メチル又はフェニルを表し、かつ
 A^{n-} はアニオンを表す] のジアザヘミシアニンである。

【 0 0 2 6 】

適当なアニオン A^{n-} は全ての一価のアニオン又は多価のアニオンの 1 つの等価物である。
 有利にはアニオンは無色である。適当なアニオンは、例えばクロリド、ブロミド、ヨージ
 ド、テトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフル
 オロホスフェート、メトスルフェート、エトスルフェート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ - アルカンスル
 ホネート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ - ペルフルオロアルカンスルホネート、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ - アルカノ
 エート（前記基は場合により塩素、ヒドロキシル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシによって置
 換されている）、ベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート又はビフェニルスルホ
 ネート（前記基は場合によりニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{25}$ - アルキル、
 ペルフルオロ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシカルボニル又は塩素によ
 って置換されている）、ベンゼンジスルホネート、ナフタレンジスルホネート又はビフェ
 ニルジスルホネート（前記基は場合によりニトロ、シアノ、ヒドロキシル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -
 アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシカルボニル又は塩素によ
 って置換されている）、ベンゾエート（前記基は場合によりニトロ、シアノ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -
 アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシ、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ - アルコキシカルボニル、ベンゾイル、
 クロロベンゾイル又はトルオイルによって置換されている）、ナフタレンジカルボン酸の
 アニオン、ジフェニルエーテルジスルホネート、テトラフェニルボレート、シアノトリフ
 ェニルボレート、テトラ - $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ - アルコキシボレート、テトラフェノキシボレー
 ト、7, 8 - もしくは 7, 9 - ジカルバニド - ウンデカボレート（1 - ）もしくは（2 -
 ）（前記基は場合により B 原子及び / 又は C 原子上で 1 つ又は 2 つの $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アル
 キル又はフェニル基によって置換されている）、ドデカヒドロ - ジカルバドデカボレー
 ト（2 - ）又は B - $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ - アルキル - C - フェニル - ドデカヒドロ - ジカルバドデ
 カ - ボレート（1 - ）である。

10

20

【 0 0 2 7 】

ブロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ペルクロレート、メタンスルホネート、
 ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート及びテ
 ラデカンスルホネートが有利である。

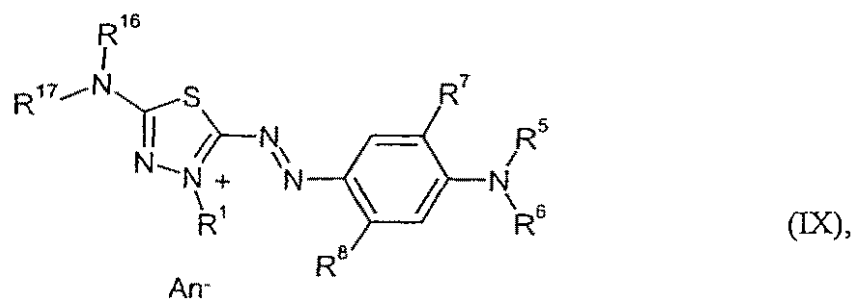
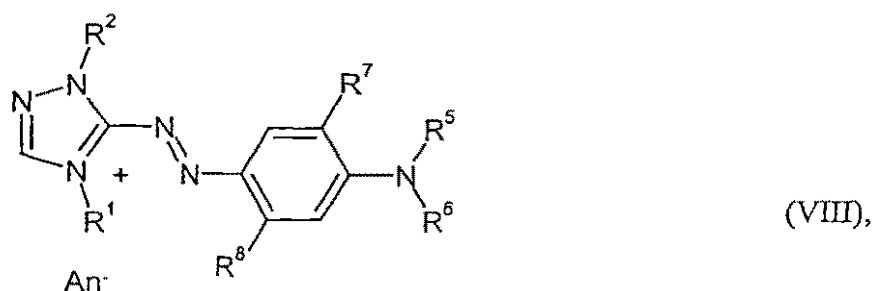
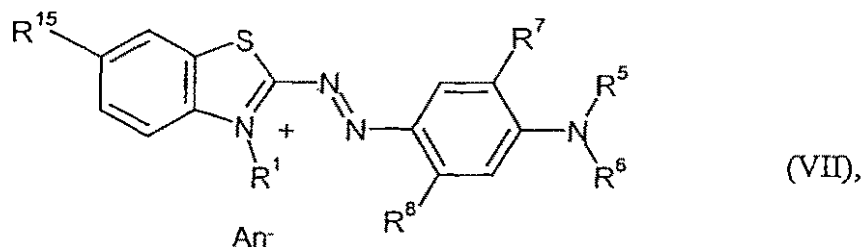
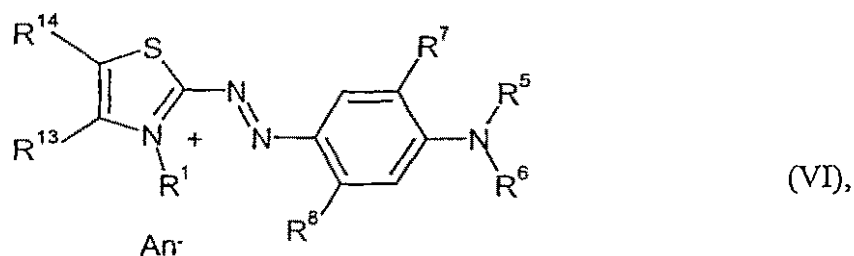
30

【 0 0 2 8 】

特に有利な形においては使用されるジアザヘミシアニンは式 (VI) ~ (IX)

【 0 0 2 9 】

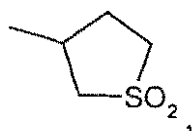
【 化 7 】



[式中、
 R^1 及び R^2 は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、
 ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒドロキシエ
 チル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【 0 0 3 0 】

【 化 8 】



の基を表し、

R^5 及び R^6 は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル
 、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒ

10

20

30

40

50

ドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル又はアセトキシエチルを表すか、又は

NR^5R^6 はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、

R^7 は水素を表すか、又は

R^7 、 R^5 は $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 又は $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 架橋を表し、

R^8 は水素を表し、

R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、クロロ、ニトロ又はシアノを表し、

R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ

R^{16} は付加的に水素を表すか、又は

$\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、かつ

An^- はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、

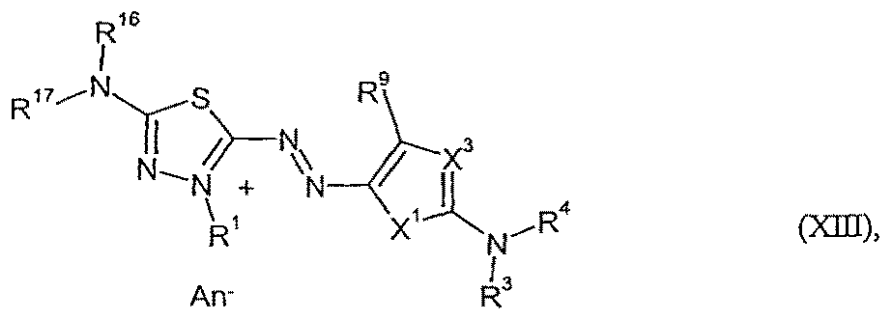
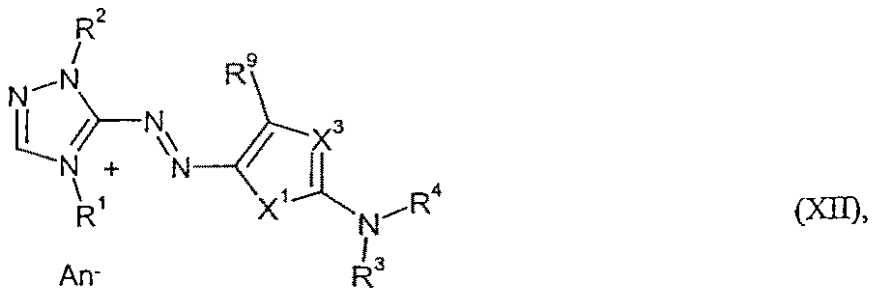
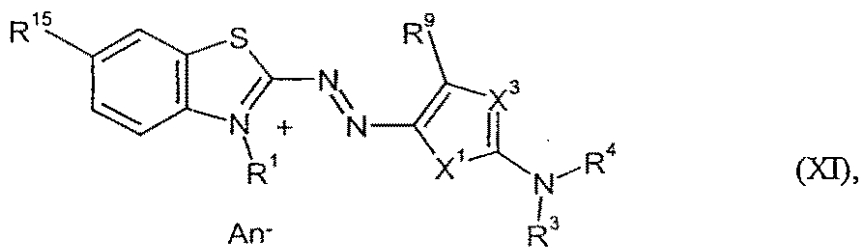
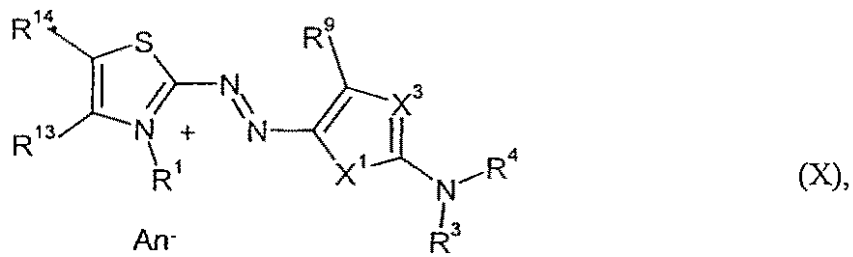
その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい]のジアザヘミシアニンである。

【0031】

特に有利な形においては使用されるジアザヘミシアニンは式(X)~(XIIII)

【0032】

【化9】

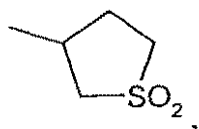


[式中、

R^1 及び R^2 は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【 0 0 3 3 】

【 化 1 0 】



の基を表し、

10

20

30

40

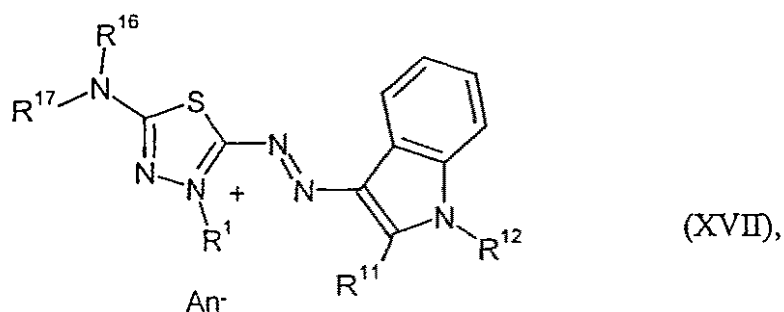
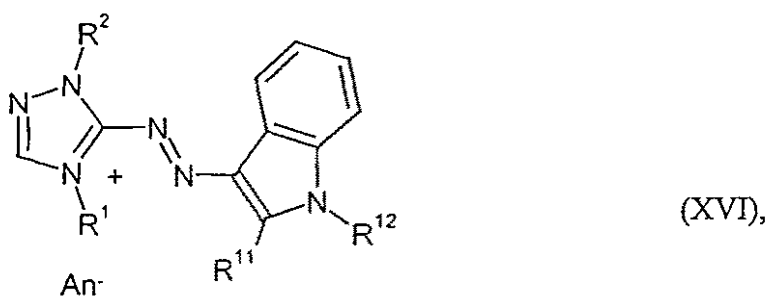
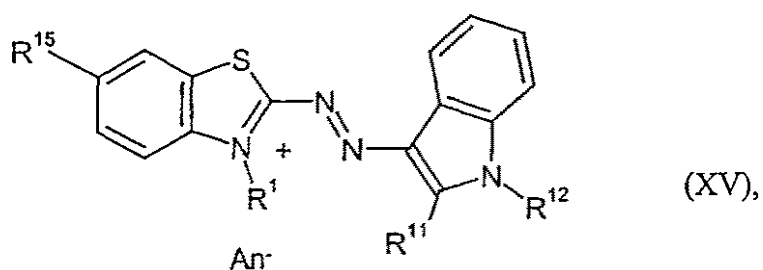
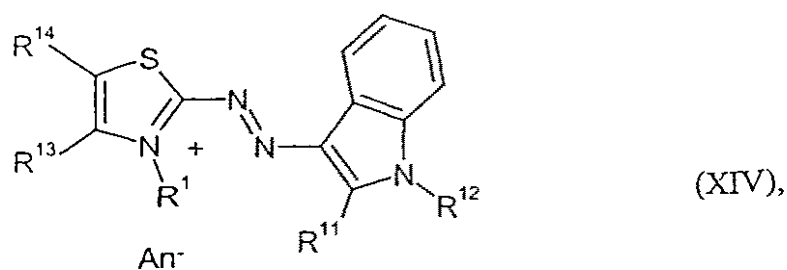
50

X^1 は O を表し、かつ
 X^3 は C H を表すか、又は
 X^1 は S を表し、かつ
 X^3 は N、C H 又は C - C N を表し、
 R^3 及び R^4 は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル又はアセトキシエチルを表すか、又は
 $NR^3 R^4$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、
 R^9 は水素を表し、
 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、クロロ、ニトロ又はシアノを表し、
 R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル、アセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ
 R^{16} は付加的に水素を表すか、又は
 $NR^{16} R^{17}$ はピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表し、かつ
 An はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、
 その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい] のジアザヘミシアニンである。
 【0034】
 より特に有利な形においては使用されるジアザヘミシアニンは式 (XIV) ~ (XVII)
)
 【0035】
 【化11】

10

20

30

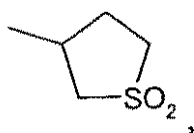


[式中、

R¹、R² 及び R¹² は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、
ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアノエチル、ヒ
ドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【 0 0 3 6 】

【 化 1 2 】



の基を表し、

R¹³、R¹⁴ 及び R¹⁵ は互いに無関係に水素、メチル、メトキシ、クロロ、ニトロ又

はシアノを表し、

R^{16} 及び R^{17} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノエチル、ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル、メトキシカルボニルエチル、エトキシカルボニルエチル又はアセトキシエチル又はフェニルを表し、かつ

R^{16} は付加的に水素を表すか、又は

$N R^{16} R^{17}$ はピロリジノ、ピベリジノ又はモルホリノを表し、

R^{11} は水素、メチル又はフェニルを表し、かつ

$A n$ はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ローダニド、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート又はナフタレンスルホネートを表し、

その際、全てのアルキル基は分枝鎖状であってよい]のジアザヘミシアニンである。

【0037】

より特に有利な形においては使用されるジアザヘミシアニンは式 (IX)、(XIII) 及び (XVII) のジアザヘミシアニンである。

【0038】

有利には書き込み可能な、青色レーザからの光を用いて書き込み及び読み出しされる本発明による光学データ記憶媒体のためには、かかるジアザヘミシアニン色素が有利であり、その吸収極大 m_{ax2} は 420 ~ 550 nm の範囲にあり、その際、波長 m_{ax2} の吸収極大の短波長側での吸光度が m_{ax2} での吸光度値の半分である波長 $1/2$ 及び波長 m_{ax2} の吸収極大の短波長側での吸光度が m_{ax2} での吸光度値の 10 分の 1 である波長 $1/10$ は互いに 50 nm より離れていない。有利には前記のようなメロシアニン色素は波長 350 nm 未満、特に有利には 320 nm 未満、より特に有利には 290 nm 未満で短波長極大 m_{ax1} を示さない。

【0039】

有利なジアザヘミシアニン色素は 410 ~ 530 nm の吸収極大 m_{ax2} を有する色素である。

【0040】

特に有利なジアザヘミシアニン色素は 420 ~ 510 nm の吸収極大 m_{ax2} を有する色素である。

【0041】

より特に有利なジアザヘミシアニン色素は 430 ~ 500 nm の吸収極大 m_{ax2} を有する色素である。

【0042】

前記のジアザヘミシアニンにおいて、 $1/2$ 及び $1/10$ は前記のように互いに有利には 40 nm、特に有利には 30 nm、より特に有利には 20 nm より離れていない。

【0043】

赤色レーザからの光を用いて書き込み及び読み出しされる本発明による書き込み可能な光学データ記憶媒体のためには、かかるジアザヘミシアニン色素が有利であり、その吸収極大 m_{ax2} は 500 ~ 650 nm の範囲にあり、その際、波長 m_{ax2} の吸収極大の長波長側における吸光度が m_{ax2} での吸光度値の半分である $1/2$ 及び波長 m_{ax2} の吸収極大の長波長側における吸光度が m_{ax2} での吸光度値の 10 分の 1 である波長 $1/10$ は互いに 50 nm より離れていない。有利には前記のようなジアザヘミシアニン色素は波長 750 nm 未満、特に有利には 800 nm 未満、より特に有利には 850 nm 未満で長波長極大 m_{ax3} を示さない。

【0044】

特に有利なジアザヘミシアニン色素は 530 ~ 630 nm の吸収極大 m_{ax2} を有する

10

20

30

40

50

色素である。

【0045】

特に有利なジアザヘミシアニン色素は550～620nmの吸収極大 m_{ax2} を有する色素である。

【0046】

より特に有利なジアザヘミシアニン色素は580～610nmの吸収極大 m_{ax2} を有する色素である。

【0047】

前記のジアザヘミシアニンにおいて $\mu_{1/2}$ 及び $\mu_{1/10}$ は前記のように互いに有利には40nm、特に有利には30nm、より特に有利には20nmより離れていない。

10

【0048】

該ジアザヘミシアニン色素は吸収極大 m_{ax2} において $> 30000 \text{ l/mol cm}$ 、有利には $> 40000 \text{ l/mol cm}$ 、特に有利には $> 50000 \text{ l/mol cm}$ 、より特に有利には $> 70000 \text{ l/mol cm}$ のモル吸光係数 ϵ を有する。

【0049】

該吸光スペクトルは例えば溶液中で測定される。

【0050】

所望のスペクトル特性を有する適当なジアザヘミシアニンは、特に双極子モーメントにおける変化 $\mu = |\mu_g - \mu_{ag}|$ 、すなわち基底状態及び第一励起状態における双極子モーメント間の正の差異ができる限り小さい、有利には $< 5 \text{ D}$ 、特に有利には $< 2 \text{ D}$ であるジアザヘミシアニンである。前記のような双極子モーメントにおける変化 μ を測定する方法はF. Wuerthner et al., Angew. Chem. 1997, 109, 2933及びそこで引用される文献に記載されている。低いソルバトクロミズム（メタノール/塩化メチレン）はまた選択のために適当な判定方法である。有利なジアザヘミシアニンはソルバトクロミズム $\mu = |\mu_{\text{塩化メチレン}} - \mu_{\text{メタノール}}|$ 、すなわち溶剤の塩化メチレン及びメタノール中の吸収波長間の正の差異が $< 25 \text{ nm}$ 、特に有利には $< 15 \text{ nm}$ 、より特に有利には $< 5 \text{ nm}$ であるジアザヘミシアニンである。

20

【0051】

式(I)及び(VI)から(XVII)のジアザヘミシアニンは、例えばBE825455号、DE-OS1044023号、DE-OS2811258号、DE-OS1163775号から公知である。

30

【0052】

本発明の別の部分は式(I)のジアザヘミシアニンであり、その際、Kは式(III)の基を意味し、かつ他の残基は別の意味を有する。本発明のもう一つの別の部分は式(X)、(XI)、(XII)又は(XIII)のジアザヘミシアニンであり、その際、残基は前記の意味を有する。

【0053】

記載される吸光性物質は、未書き込み状態において光学データ記憶媒体の十分に高い反射率 ($> 10\%$) を補償し、光の波長が360～460nm及び600～680nmの範囲にある場合に、集束光による点状の照射の後に情報層の熱分解のために十分に高い吸光を有する。該データ記憶媒体上の書き込まれた部分と未書き込みの部分の間のコントラストは熱分解後の情報層の変化した光学的特性の結果としての振幅に関する反射率並びに入射光の位相の変化を通して実現される。

40

【0054】

ジアザヘミシアニン色素は、光学データ記憶媒体にスピンコーティング又は真空コーティングによって適用される。該ジアザヘミシアニンは他のジアザヘミシアニンと又は類似のスペクトル特性を有する他の色素と混合してよい。ジアザヘミシアニン色素の他に、情報層は添加剤、例えばバインダー、湿潤剤、安定剤、希釈剤及び増感剤並びに他の成分を含有してよい。

【0055】

50

情報層の他に、光学データ記憶媒体は他の層、例えば金属層、誘電性層及び保護層を有してよい。金属層及び誘電性層は、例えば反射率及び熱平衡を調節するために使用される。レーザ波長に依存して、該金属は金、銀又はアルミニウムなどであってよい。誘電性層は、例えば二酸化ケイ素及び窒化ケイ素である。保護層は、例えば光硬化性表面被覆、接着層及び保護被膜である。

【0056】

接着層は感圧性材料からなっている。

【0057】

主に特許JP-A 11-273147号に開示されるアクリル系接着剤(Nitto Denko DA-8320又はDA-8310)からなる感圧性接着層は、例えば前記の目的のために使用できる。

10

【0058】

光学データ記憶媒体は、例えば以下の層集成を有する(図1参照): 透明な基板(1)、場合により保護層(2)、情報層(3)、場合により保護層(4)、場合により接着層(5)及び最上層(6)。

【0059】

有利には光学データ記憶媒体集成は以下を有してよい:

- 有利には、少なくとも1つの光書き込み可能な、光、有利にはレーザ光を用いて書き込み可能な情報層(3)、場合により保護層(4)、場合により接着層(5)及び透明な最上層(6)が表面に適用される有利には透明な基板(1)、
- 保護層(2)、光を使用して書き込みできる少なくとも1つの情報層(3)、有利には場合により接着層(5)及び透明な最上層(6)が表面に適用される、有利には透明な基板(1)、
- 場合により保護層(2)、光を使用して書き込みできる少なくとも1つの情報層(3)、場合により保護層(4)、場合により接着層(5)及び透明な最上層(6)が表面に適用される、有利には透明な基板(1)、
- 光、有利にはレーザ光を使用して書き込みできる少なくとも1つの情報層(3)、場合により接着層(5)及び透明な最上層(6)が表面に適用される、有利には透明な基板(1)。

20

【0060】

選択的に光学データ記憶媒体は、例えば以下の層集成を有する(図2参照): 有利には透明な基板(11)、情報層(12)、場合により反射層(13)、場合により接着層(14)、付加的な有利には透明な基板(15)。

30

【0061】

また本発明は青色光又は赤色光、特にレーザ光を用いて書き込まれる本発明による光学データ記憶媒体に関する。

以下の実施例は本発明の対象を説明するものである。

実施例

例1

4gの2-アミノ-5-(ジイソプロピルアミノ)-1,3,4-チアジアゾールを40mlの氷酢酸中に溶解させた。8mlの85質量%のリン酸及び6mlの48質量%の硫酸を10で滴加した。6.8gのニトロシル硫酸(硫酸中40質量%)を次いで5で30分間にわたり滴加した。0~5で4時間後に、亜窒化物(nitrite)過剰をアミドスルホン酸で破壊した。

40

【0062】

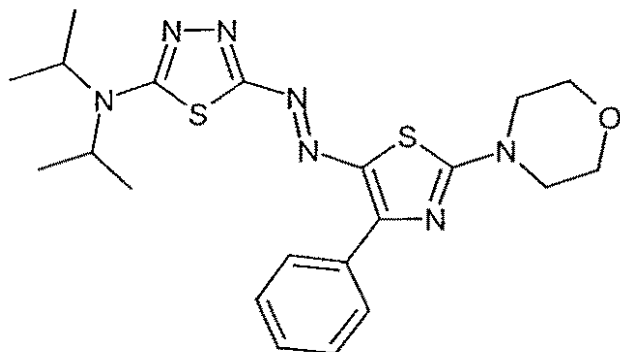
このジアゾ化された生成物を10で1時間にわたり30mlの氷酢酸中の5gの2-モルホリノ-4-フェニルチアジアゾールの溶液に滴加し、pH3を20質量%の炭酸ナトリウム水溶液で維持した。pH3.5で一晩攪拌した後に、該混合物を吸引濾過し、かつ残留物を水で洗浄した。該固体を100mlの水中に攪拌導入し、該混合物をpH7.5に調整し、もう一度吸引濾過し、かつ残留物を水で洗浄した。乾燥後に粗生成物を100mlのトルエン中に溶解させた。400mlのヘキサンを攪拌しながら緩慢に添加することに

50

よって、生成物を沈殿させ、吸引濾過し、ヘキサンで、次いで水で洗浄し、かつ乾燥させた。3.7 g (理論値の41%)の式I

【0063】

【化13】



10

のバイオレットの粉末が得られた。

融点 = 155

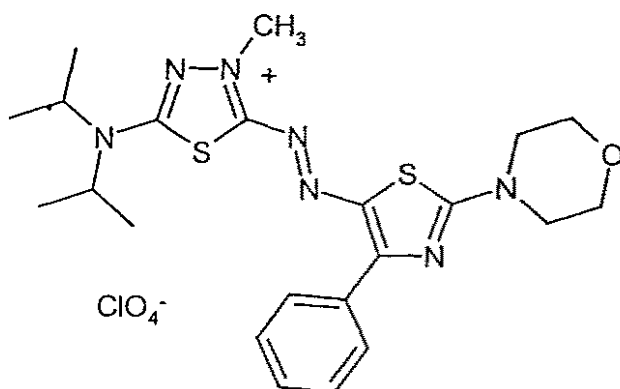
λ_{max} (ジオキサン) = 531 nm

2.3 gの前記のアゾ色素を20 mlの氷酢酸中に溶解させた。1.3 gのジメチルスルフェートを添加し、かつ該混合物を70℃で5時間攪拌した。室温への冷却の後に200 mlの水を添加した。該溶液を50 mlのトルエン、次いで100 mlのクロロホルムで抽出した。クロロホルム相を蒸発乾涸させた。得られるバイオレット色素を30 mlのメタノール中に溶解させた。0.6 gの過塩素酸リチウムを添加した。一晩攪拌した後に、沈殿した生成物を吸引濾過し、メタノールで洗浄し、かつ乾燥させた。1.5 g (理論値の53%)の式

20

【0064】

【化14】



30

のバイオレットの粉末が得られた。

40

λ_{max} (メタノール) = 592 nm

= 30100 l / mol cm

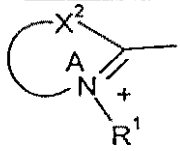
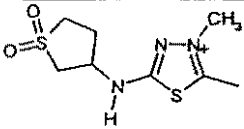
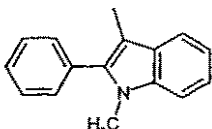
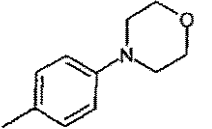
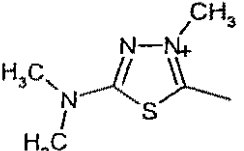
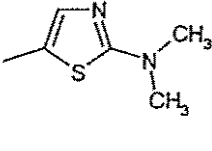
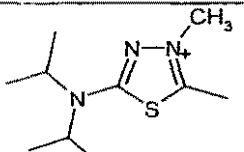
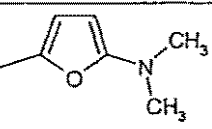
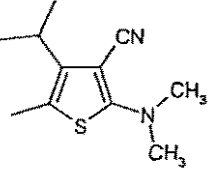
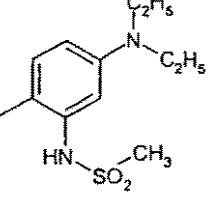
溶解度: > TFP (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール) 中で > 2%

ガラス状被膜

また適当なジアザヘミシアニン色素を表中に列記する:

【0065】

【表1】

例		K	An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
2			CH ₃ OSO ₃ ⁻	508	36570		
3	"		ClO ₄ ⁻	602	79750	21 ⁴⁾	
4			ClO ₄ ⁻	580	56200		
5		"	ClO ₄ ⁻	582	56800		
6	"		ClO ₄ ⁻	610			
7	"		ClO ₄ ⁻	588			
8	"		BF ₄ ⁻	590	47900		

10

20

30

40

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

例		K	An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ϵ / l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
9	"		BF ₄ ⁻	590	52100		
10	"		BF ₄ ⁻	600	56010	24 ⁴⁾	
11	"		BF ₄ ⁻	589	56680		
12	"		BF ₄ ⁻	568			
13		"	ClO ₄ ⁻	583	60260		
14			ClO ₄ ⁻	602	59430		
15		"	ClO ₄ ⁻	599	67110	23 ⁴⁾	
16	"		ClO ₄ ⁻	587	82300		10
17		"	ClO ₄ ⁻	606	74560	23 ⁴⁾	

10

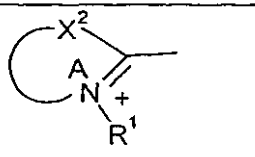
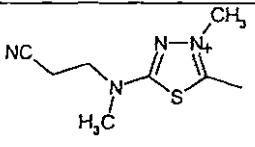
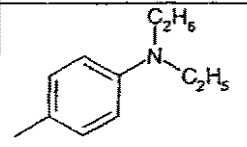
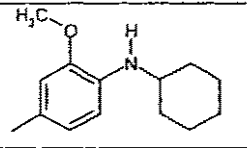
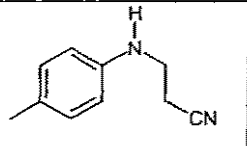
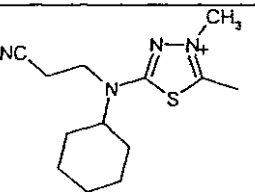
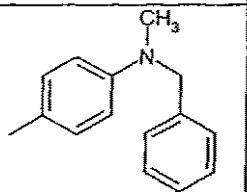
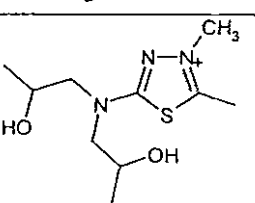
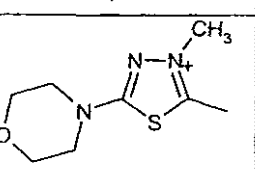
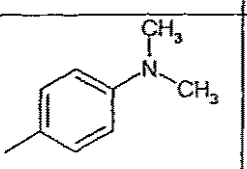
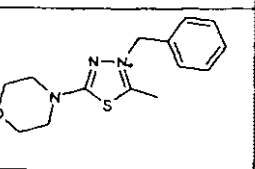
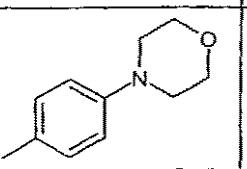
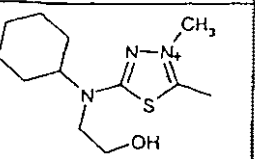
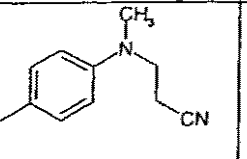
20

30

40

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

例		K	An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
18			ClO ₄ ⁻	606	77260	21 ⁴⁾	
19	"		PF ₆ ⁻	592	77300		
20	"		BF ₄ ⁻	587	72570		
21			BF ₄ ⁻	601	82610		
22		"	PF ₆ ⁻	599	56320		
23			BF ₄ ⁻	597	63100		
24			BF ₄ ⁻	597	76600	12	
25			ClO ₄ ⁻	588	54700		

10

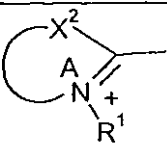
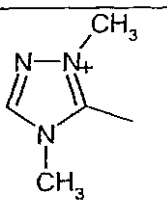
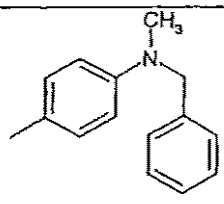
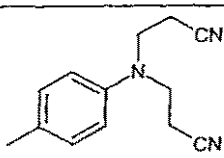
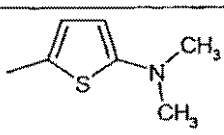
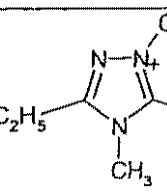
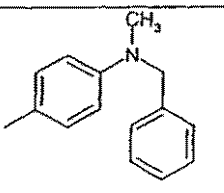
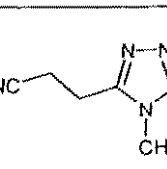
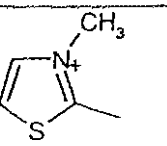
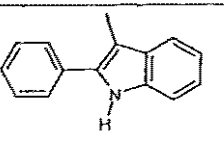
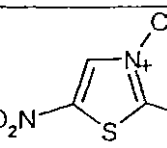
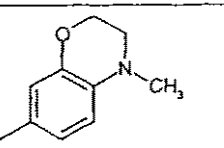
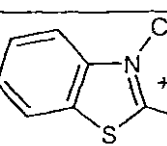
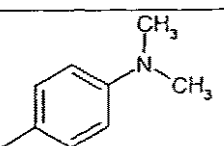
20

30

40

【 0 0 6 8 】

【 表 4 】

例		K	An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
26			BF ₄ ⁻	526	53970	42 ³⁾ 18 ⁴⁾	
27	"		ClO ₄ ⁻	492	52100		
28	"		Br ⁻	460			
29			ClO ₄ ⁻	538			
30		"	ClO ₄ ⁻	534			
31			ClO ₄ ⁻	465			
32			ClO ₄ ⁻	495			
33			ClO ₄ ⁻	590			

10

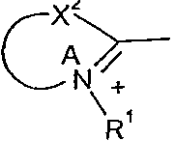
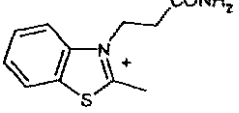
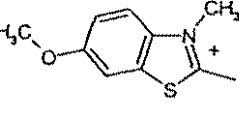
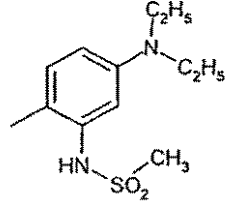
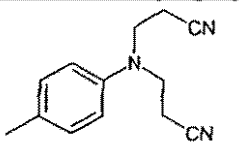
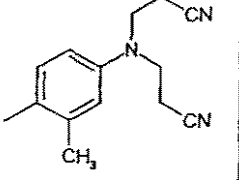
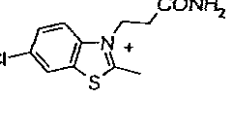
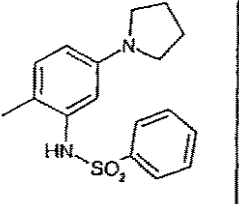
20

30

40

【 0 0 6 9 】

【 表 5 】

例		K	An ⁻	λ_{max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
34		"	ClO ₄ ⁻	593			
35			BF ₄ ⁻	586	62000		
36	"		BF ₄ ⁻	601	67750		
37	"		CH ₃ SO ₃ ⁻	607	71480		15
38			BF ₄ ⁻	591			

10

20

30

1) 特に記載がない限りメタノール中

2) = | 塩化メチレン - メタノール |

3) 短波長側において

4) 長波長側において

例 3 9

2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール中の例 2 7 の色素の 4 % の溶液を室温で調製した。この溶液をスピンコーティングによって事前にグルーブ付けされたポリカーボネート基板に適用した。事前にグルーブ付けされたポリカーボネート基板を射出成形によってディスクの形状に製造した。ディスクの寸法及び該寸法に相応されたグルーブ構造は通常 DVD - R のために使用した。情報キャリアーとして該色素層を含有するディスクを 100 nm の銀で蒸着させた。次いで UV 硬化性アクリル系塗料をスピンコーティングによって適用し、UV 灯を用いて硬化させた。光学ベンチ上に構築され、かつ直線偏光を生成するためのダイオードレーザ ($\lambda = 405 \text{ nm}$)、偏光感受性のビームスプリッタ、 $\lambda/4$ 板及び開口数 NA 0.65 を有する可動に懸架した集光レンズ (アクチュエータレンズ) からなる動的な書き込み試験装置を用いて、データの記録 (書き込み) 及び読み込みに関する試験を実施した。ディスクの反射層から反射した光を前記の偏光感受性のビームスプリッタを用いてビーム路から取り出し、かつ非点収差レンズを介して 4 クワドラント検出器上に集束させた。V = 2.6 m/s の線速度及び P_w = 13.2 mW の記録 (書き込み) 出力で、信号対雑音比 C/N = 42 dB が測定された。書き込み出力を発振パルス系

40

50

列として調達し、その際、該ディスクを選択的に 1 マイクロ秒間、前記の書き込み出力 P_w で照射し、かつ 4 マイクロ秒間、 $P_r = 0.44 \text{ mW}$ の読み出し出力で照射した。該ディスクを、完全に一回転分回転するまで発振パルス系列で照射した。次いで生成されたマージングを読み出し出力 $P_r = 0.44 \text{ mW}$ で読み取り、前記の信号対雑音比 C/N を測定した。

【0070】

光学データ記憶媒体を前記の表からの他の例を用いて同様に得た。

【図面の簡単な説明】

【0071】

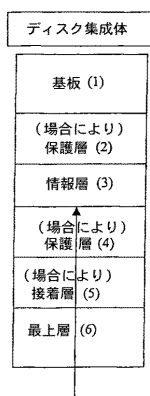
【図1】図1は本発明の有利なディスクの構造を示している。

10

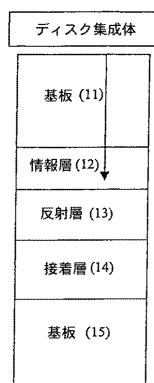
【0072】

【図2】図2は本発明の有利なディスクの構造を示している。

【図1】



【図2】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
7 November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/089128 A1(51) International Patent Classification: **G11B 7/24**,
C09B 29/033, 29/36, 23/16, 44/10, 44/18, 44/20

(21) International Application Number: PCT/JP02/03086

(22) International Filing Date: 20 March 2002 (20.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
101 15 227.2 28 March 2001 (28.03.2001) DE
101 36 064.9 25 July 2001 (25.07.2001) DE
01130527.3 21 December 2001 (21.12.2001) EP
02003812.1 20 February 2002 (20.02.2002) EP(71) Applicant (for all designated States except US): **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Inventors: and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **BERNETH, Horst** [DE/DE]; Lirfurter Str. 1, 51373 Leverkusen (DE); **BRÜDER, Friedrich-Karl** [DE/DE]; Un de Slep 34, 47802 Krefeld (DE); **HAESE, Wilfried** [DE/DE]; Ose-
nauer Str. 32, 51519 Odenthal (DE); **HAGEN, Rainer** [DE/DE]; Damschkestr. 2a, 51373 Leverkusen (DE); **HASSENRÜCK, Karin** [DE/DE]; Schlehenweg 28, 40468 Düsseldorf (DE); **KOSTROMINE, Serguei** [RU/DE]; Katharinenstr. 28, 53913 Swistal (DE); **LANDENBERGER, Peter** [DE/DE]; Lübeckstr. 1, 50668 Köln (DE); **OSER, Rafael** [DE/DE]; Buschstr. 171, 47800 Krefeld (DE); **SOMMERMANN, Thomas** [DE/DE]; Altenberger-Dom-Str. 69, 51467 Bergisch Gladbach (DE); **STAWITZ, Josef-Walter** [DE/DE]; Am Hagen 1, 51519 Odenthal (DE); **BIERINGER, Thomas** [DE/DE]; Am Pützchen 25, 51519 Odenthal (DE).(74) Common Representative: **BAYER AKTIENGESELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/089128 A1

(54) Title: AN OPTICAL DATA STORAGE MEDIUM CONTAINING A DIAZA HEMICYANINE DYE AS THE LIGHT-ABSORBING COMPOUND IN THE INFORMATION LAYER

(57) Abstract: An optical data storage medium containing a diaza hemicyanine dye as the light-absorbing compound in the information layer A b s t r a c t (An optical data storage medium containing a preferably transparent substrate which has optionally already been coated with one or more reflecting layers and onto the surface of which a photorecordable information layer, optionally one or more reflecting layers, and optionally a protective layer or an additional substrate or a top layer are applied, which data storage medium can be recorded on and read using blue or red light, preferably laser light, wherein the information layer contains a light-absorbing compound and optionally a binder, characterized in that at least one diaza hemicyanine dye is used as the light-absorbing compound.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 1 -

An optical data storage medium containing a diaza hemicyanine dye as the light-absorbing compound in the information layer

5 The invention relates to a preferably once recordable optical data storage medium containing a diaza hemicyanine dye as the light-absorbing compound in the information layer, and to a process for its production.

10 Recordable optical data storage media using special light-absorbing substances or mixtures thereof are particularly suitable for use in high-density recordable optical data storage media which operate with blue laser diodes, and in particular GaN or SHG laser diodes (360 - 460 nm), and/or for use in DVD-R or CD-R discs, which operate with red (635 - 660 nm) or infrared (780 - 830 nm) laser diodes, and the application of the above-mentioned dyes to a polymer substrate, in particular polycarbonate, by spin-coating or vapour deposition.

15 There has recently been an enormous growth in the sales of recordable compact discs (CD-R, 780 nm), which represent the technically established system.

20 The next generation of optical data storage media - DVDs - is currently being introduced onto the market. By using shorter-wave laser radiation (635 to 660nm) and a higher numerical aperture NA, the storage density can be increased. The recordable format is in this case the DVD-R.

25 Today, optical data storage formats which use blue laser diodes (based on GaN, JP 08191171 or Second Harmonic Generation SHG JP 09050629) (360 nm to 460 nm) with a high laser power, are being developed. Recordable optical data storage media will therefore also be used in this generation. The achievable storage density depends on the focussing of the laser spot in the information plane. The spot size is proportional to the laser wavelength λ / NA. NA is the numerical aperture of the objective lens used. The aim is to use the smallest possible wavelength λ for

30

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 2 -

obtaining the highest possible storage density. Based on semiconductor laser diodes, 390 nm are presently possible.

5 The patent literature describes dye-based recordable optical data storage media which are equally suitable both for CD-R and DVD-R systems (JP-A 11 043 481 and JP-A 10 181 206). In order to obtain high reflectivity, a high modulation level of the readout signal and sufficient sensitivity during recording, use is made of the fact that the IR wavelength 780 nm of the CD-R is located at the base of the long-wavelength slope of the absorption peak of the dye and the red wavelength 635 nm or 650 nm of
10 the DVD-R is located at the base of the short-wavelength slope of the absorption peak of the dye. In JP-A 02 557 335, JP-A 10 058 828, JP-A 06 336 086, JP-A 02 865 955, WO-A 09 917 284 and US-A 5 266 699 this concept is extended to cover the working wavelength range of 450 nm on the short-wavelength slope and the red and IR range on the long-wavelength slope of the absorption peak.

15 In addition to the above-mentioned optical properties, the recordable information layer consisting of light-absorbing organic substances must have a morphology which is as amorphous as possible, in order to keep the noise signal during recording or reading as small as possible. For this purpose it is particularly preferable, when
20 applying the substances by spin-coating from a solution or by vapour deposition and/or sublimation, to prevent crystallization of the light-absorbing substances during the subsequent top-coating with metallic or dielectric layers in vacuo.

The amorphous layer of light-absorbing substances should preferably have high
25 thermal stability, since otherwise additional layers of organic or inorganic material applied by sputtering or vapour deposition onto the light-absorbing information layer form blurred boundaries due to diffusion and thus have an adverse effect on the reflectivity. In addition, if a light-absorbing substance has inadequate thermal stability at the boundary to a polymeric substrate, it can diffuse into the latter and
30 again have an adverse effect on the reflectivity.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 3 -

If the light-absorbing substance has too high a vapour pressure, it can sublime during the above-mentioned sputtering or vapour deposition of additional layers in a high vacuum and thus reduce the desired layer thickness. This in turn has a negative effect on reflectivity.

5

The object of the invention is therefore to provide suitable compounds which meet the high demands (such as light stability, a favourable signal-to-noise ratio, damage-free application to the substrate material, etc.) for use in the information layer of a recordable optical data storage medium, in particular for high-density recordable optical data storage formats in a laser wavelength range of 340 to 680 nm.

10

Surprisingly, it has been found that light-absorbing compounds from the diaza hemicyanine group of dyes are particularly suitable for satisfying the above-mentioned requirement profile.

15

The invention therefore relates to an optical data storage medium containing a preferably transparent substrate which has optionally already been coated with one or more reflecting layers and onto the surface of which a photorecordable information layer, optionally one or more reflecting layers and optionally a protective layer or an additional substrate or a top layer are applied, which data storage medium can be recorded on and read using blue or red light, preferably laser light, wherein the information layer contains a light-absorbing compound and optionally a binder, characterized in that at least one diaza hemicyanine dye is used as the light-absorbing compound.

20

25

Blue laser light is particularly preferred.

The light-absorbing compound should preferably be thermally modifiable. Preferably the thermal modification is carried out at a temperature of <600°C, particularly preferably at a temperature of <400°C, very particularly preferably at a temperature of <300°C, and in particular at a temperature of <200°C. Such a

30

WO 02/089128

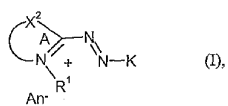
PCT/EP02/03086

- 4 -

modification can for example be the decomposition or chemical modification of the chromophoric centre of the light-absorbing compound.

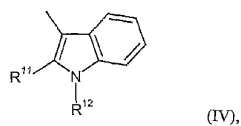
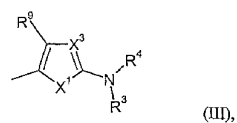
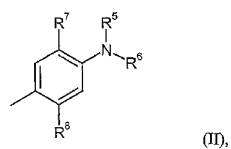
A diaza hemicyanine of the formula (I) is preferred

5



in which

K represents a radical of the formulae (II) to (IV)



10

X¹ represents O or S,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 5 -

X^2 represents O, S, CH or $N-R^2$,

X^3 represents N, CH or C-CN,

5

R^1 , R^2 and R^{12} independently of one another represent C_1 - to C_{16} -alkyl, C_3 - to C_6 -alkenyl, C_5 - to C_7 -cycloalkyl or C_7 - to C_{16} -aralkyl,

10

A together with X^2 and the C-atom bound therebetween represents a five-membered aromatic or quasi-aromatic heterocyclic ring which can contain 1 to 4 hetero atoms and/or can be benzo- or naphtho-fused and/or substituted by non-ionic radicals,

15

R^3 , R^4 , R^5 and R^6 independently of one another represent hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_4 - to C_7 -cycloalkyl, C_7 - to C_{16} -aralkyl or a heterocyclic radical or

NR^3R^4 or NR^5R^6 independently of one another represent a five- or six-membered saturated ring which is attached via N and can additionally contain an N or O atom and/or be substituted by non-ionic radicals,

20

R^7 represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy or halogen or

R^7 and R^5 form a two- or three-membered bridge which can contain an O or N atom and/or be substituted by non-ionic radicals,

25

R^8 represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy, halogen, cyano, C_1 - to C_4 -alkoxycarbonyl, $O-CO-R^{10}$, $NH-CO-R^{10}$, $O-SO_2-R^{10}$ or $NH-SO_2-R^{10}$,

R^9 represents hydrogen, C_1 - to C_4 -alkyl or C_6 - to C_{10} -aryl,

30

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 6 -

R^{10} represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_4 - to C_7 -cycloalkyl, C_7 - to C_{16} -aralkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy, mono- or bis- C_1 - to C_{16} -alkylamino, C_6 - to C_{10} -aryl, C_6 - to C_{10} -aryloxy, C_6 - to C_{10} -aryl amino or a heterocyclic radical,

5 R^{11} represents hydrogen, C_1 - to C_4 -alkyl or C_6 - to C_{10} -aryl and

An^- represents an anion.

10 Suitable non-ionic radicals are for example C_1 - to C_4 -alkyl, C_1 - to C_4 -alkoxy, halogen, cyano, nitro, C_1 - to C_4 -alkoxycarbonyl, C_1 - to C_4 -alkylthio, C_1 - to C_4 -alkanoylamino, benzoylamino, mono- or di- C_1 - to C_4 -alkylamino.

15 Alkyl, alkoxy, aryl and heterocyclic radicals can optionally contain additional radicals such as alkyl, halogen, nitro, cyano, $CO-NH_2$, alkoxy, trialkylsilyl, trialkylsiloxy or phenyl, the alkyl and alkoxy radicals can be straight-chain or branched, the alkyl radicals can be partially halogenated or perhalogenated, the alkyl and alkoxy radicals can be ethoxylated or propoxylated or silylated, adjacent alkyl and/or alkoxy radicals on aryl or heterocyclic radicals can together form a three- or four-membered bridge and the heterocyclic radicals can be benzo-fused and/or quaternized.

20

The ring A of the formula



(V)

25 particularly preferably represents thiazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, benzoxazol-2-yl, benzimidazol-2-yl, imidazol-2-yl, pyrazol-3-yl, 1,3,4-triazol-2-yl, 1,3,4-thiadiazol-2-yl, 1,2,4-thiadiazol-5-yl, 2- or 4-pyridyl or 2- or 4-quinolyl, wherein the aforementioned rings can each be substituted by C_1 - to C_6 -alkyl, C_1 - to C_6 -alkoxy, fluorine, chlorine, bromine, iodine, cyano, nitro, C_1 - to C_6 -alkoxycarbonyl, C_1 - to C_6 -

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

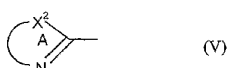
- 7 -

alkylthio, C₁- to C₆-acylamino, C₆- to C₁₀-aryl, C₆- to C₁₀-aryloxy, C₆- to C₁₀-arylcarbonylamino, mono- or di-C₁- to C₆-alkylamino, N-C₁- to C₆-alkyl-N-C₆- to C₁₀-arylamino, pyrrolidino, morpholino or piperazino.

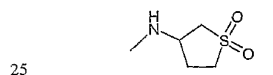
- 5 In a particularly preferred form the diaza hemicyanines used are those of the formula (I),

in which

- 10 the ring A of the formula



- 15 represents thiazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, wherein X² represents S and the aforementioned radicals can each be substituted by methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, chlorine, cyano, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, or represents 1,3,4-triazolyl or 1,3,4-thiadiazolyl, wherein X² represents N-R² or S, respectively, and the aforementioned radicals can each be substituted by methyl, ethyl, phenyl, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, amino, anilino, dimethylamino, diethylamino, di-
 20 propylamino, dibutylamino, N-methyl-N-cyanethylamino, N-methyl-N-hydroxyethylamino, N-methyl-N-phenylamino, di-(cyanethyl)amino, di-(hydroxyethyl)amino, cyanethylamino, hydroxyethylamino, pyrrolidino, piperidino, morpholino or a radical of the formula



- K represents a radical of the formulae (II), (III) or (IV),

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 8 -

X^1 represents O or S,

X^3 represents N, CH or C-CN,

5

R^1 , R^2 and R^{12} independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, phenethyl, phenylpropyl, allyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, cyanopropyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl or ethoxyethyl,

10

R^3 , R^4 , R^5 and R^6 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, phenethyl, phenylpropyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, cyanopropyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxylethyl, propionyloxyethyl or a radical of the formula

15



and R^3 and R^5 can additionally represent hydrogen or

20

NR^3R^4 and NR^5R^6 independently of one another represent pyrrolidino, piperidino, N-methylpiperazino, N-ethylpiperazino, N-hydroxyethylpiperazino or morpholino,

25

R^7 represents hydrogen, methyl, methoxy or chlorine or

R^7 , R^5 represent a $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-$ or $-O-(CH_2)_2-$ bridge,

R^8 represents hydrogen, methyl, methoxy or chlorine,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 9 -

R⁹ represents hydrogen,

R¹¹ represents hydrogen, methyl or phenyl and

5

An⁻ represents an anion.

Suitable anions An⁻ are all monovalent anions or one equivalent of a polyvalent anion. Preferably the anions are colourless. Suitable anions are, for example,
 10 chloride, bromide, iodide, tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, methosulphate, ethosulphat, C₁- to C₁₀-alkanesulphonate, C₁- to C₁₀-perfluoroalkane sulphonate, C₁- to C₁₀-alkanoate optionally substituted by chlorine, hydroxyl or C₁- to C₄ alkoxy, benzene sulphonate, naphthalene sulphonate or biphenyl sulphonate optionally substituted by nitro, cyano, hydroxyl, C₁- to C₂₅-
 15 alkyl, perfluoro-C₁- to C₄-alkyl, C₁- to C₄-alkoxycarbonyl or chlorine, benzene disulphonate, naphthalene disulphonate or biphenyl disulphonate optionally substituted by nitro, cyano, hydroxyl, C₁- to C₄-alkyl, C₁- to C₄-alkoxy, C₁- to C₄-alkoxycarbonyl or chlorine, benzoate optionally substituted by nitro, cyano, C₁- to C₄-alkyl, C₁- to C₄-alkoxy, C₁- to C₄-alkoxycarbonyl, benzoyl, chlorobenzoyl or
 20 toluoyl, the anion of naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl ether disulphonate, tetraphenyl borate, cyanotriphenyl borate, tetra-C₁- to C₂₀-alkoxyborate, tetraphenoxyborate, 7,8- or 7,9-dicarba-nido-undecaborate(1-) or (2-), which are optionally substituted on the B- and/or C-atoms by one or two C₁- to C₁₂-alkyl or phenyl groups, dodecahydro-dicarbododecaborate(2-) or B-C₁- to C₁₂-alkyl-C-phenyl-dodecahydro-dicarbododecaborate(1-).
 25

Bromide, iodide, tetrafluoroborate, perchlorate, methane sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate and tetradecane sulphonate are preferred.

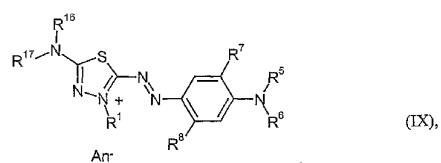
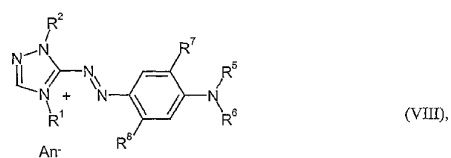
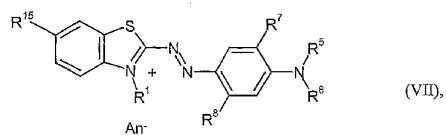
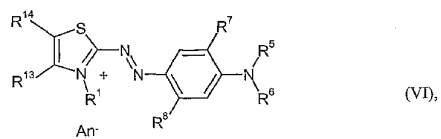
30

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 10 -

In a very particularly preferred form the diaza hemicyanines used are those of the formulae (VI) to (IX)



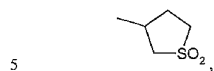
in which

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 11 -

R¹ and R² independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl or a radical of the formula



R⁵ and R⁶ independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonyl-ethyl or acetoxyethyl or

10

NR⁵R⁶ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,

R⁷ represents hydrogen or

15

R⁷, R⁵ represent a -(CH₂)₂-, -C(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂- or -O-(CH₂)₂- bridge,

R⁸ represents hydrogen,

20 R¹³, R¹⁴ and R¹⁵ independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy, chloro, nitro or cyano,

R¹⁶ and R¹⁷ independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxyethyl or phenyl and

25

R¹⁶ additionally represents hydrogen or

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 12 -

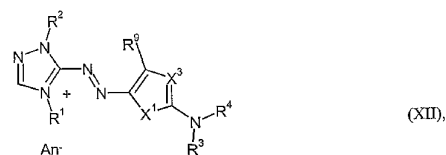
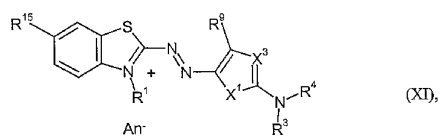
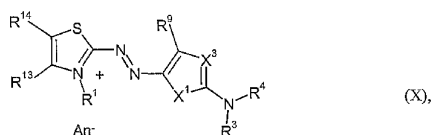
$\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino, and

An^- represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, iodide, rhodanide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate, lactate, citrate, methane sulphonate, ethane sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

wherein all alkyl radicals can be branched.

10

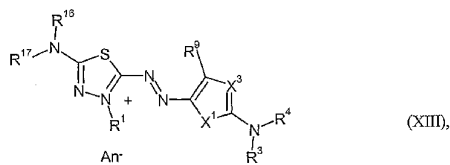
In a very particularly preferred form the diaza hemicyanines used are those of the formulae (X) to (XIII)



WO 02/089128

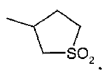
PCT/EP02/03086

- 13 -



in which

R^1 and R^2 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl or a radical of the formula



- X^1 represents O and
- X^3 represents CH or
- X^1 represents S and
- X^3 represents N, CH or C-CN,

R^3 and R^4 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonyl-ethyl, ethoxycarbonyl-ethyl or acetoxyethyl or

NR^3R^4 represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 14 -

R^9 represents hydrogen,

R^{13} , R^{14} and R^{15} independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy,
5 chloro, nitro or cyano,

R^{16} and R^{17} independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl,
pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-
hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxy-
10 carbonylethyl, acetoxylethyl or phenyl and

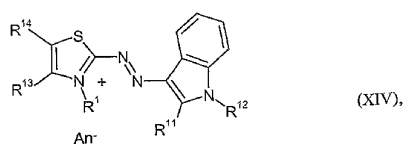
R^{16} additionally represents hydrogen or

$NR^{16}R^{17}$ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino, and

An^- represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluoro-
phosphate, iodide, rhodamide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate,
lactate, citrate, methane sulphonate, ethane sulphonate, benzene sulphonate,
20 toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, do-
decylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

wherein all alkyl radicals can be branched.

In a very particularly preferred form the diaza hemicyanines used are those of the
25 formulae (XIV) to (XVII)





5

CC1CCCC1S(=O)(=O)C

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 16 -

R^{13} , R^{14} and R^{15} independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy, chloro, nitro or cyano,

5 R^{16} and R^{17} independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxyethyl or phenyl and

10 R^{16} additionally represents hydrogen or

$NR^{16}R^{17}$ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,

R^{11} represents hydrogen, methyl or phenyl and

15 An^+ represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, iodide, rhodanide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate, lactate, citrate, methane sulphonate, ethane sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

20

wherein all alkyl radicals can be branched.

In a very particularly preferred form the diaza hemicyanines used are those of the formulae (IX), (XIII) and (XVII).

25

For a recordable optical data storage medium according to the invention which is recorded on and read using light from a blue laser, such diaza hemicyanine dyes are preferred whose absorption maximum λ_{max2} is in the range from 420 to 550 nm, wherein the wavelength $\lambda_{1/2}$ at which the extinction on the short-wavelength slope of the absorption maximum of the wavelength λ_{max2} is half the extinction value at λ_{max2} , and the wavelength $\lambda_{1/10}$, at which the extinction on the short-wavelength slope of the

30

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 17 -

absorption maximum of the wavelength $\lambda_{\text{max}2}$ is a tenth of the extinction value at $\lambda_{\text{max}2}$, are preferably in each case no further than 50 nm away from each other. Preferably such a diaza hemicyanine dye does not display a shorter-wave maximum $\lambda_{\text{max}1}$ at a wavelength below 350 nm, particularly preferably below 320 nm, and very particularly preferably below 290 nm.

Preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 410 to 530 nm.

Particularly preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 420 to 510 nm.

Very particularly preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 430 to 500 nm.

In these diaza hemicyanine dyes $\lambda_{1/2}$ and $\lambda_{1/10}$, as defined above, are preferably no further than 40 nm, particularly preferably no further than 30 nm, and very particularly preferably no further than 20 nm away from each other.

For a recordable optical data storage medium according to the invention which is recorded on and read using light from a red laser, such diaza hemicyanine dyes are preferred whose absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ is in the range from 500 to 650 nm, wherein the wavelength $\lambda_{1/2}$ at which the extinction on the long-wavelength slope of the absorption maximum of the wavelength $\lambda_{\text{max}2}$ is half the extinction value at $\lambda_{\text{max}2}$, and the wavelength $\lambda_{1/10}$, at which the extinction on the long-wavelength slope of the absorption maximum of the wavelength $\lambda_{\text{max}2}$ is a tenth of the extinction value at $\lambda_{\text{max}2}$, are preferably in each case no further than 50 nm away from each other. Preferably such a diaza hemicyanine dye does not display a longer-wave maximum $\lambda_{\text{max}3}$ at a wavelength below 750 nm, particularly preferably below 800 nm, and very particularly preferably below 850 nm.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 18 -

Preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 530 to 630 nm.

Particularly preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 550 to 620 nm.

Very particularly preferred diaza hemicyanine dyes are those with an absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ of 580 to 610 nm.

In these diaza hemicyanine dyes $\lambda_{1/2}$ and $\lambda_{1/10}$, as defined above, are preferably no further than 40 nm, particularly preferably no further than 30 nm, and very particularly preferably no further than 20 nm away from each other.

At the absorption maximum $\lambda_{\text{max}2}$ the diaza hemicyanine dyes have a molar extinction coefficient ϵ of >30000 l/mol cm, preferably >40000 l/mol cm, particularly preferably >50000 l/mol cm and very particularly preferably >70000 l/mol cm.

The absorption spectra are, for example, measured in solution.

Suitable diaza hemicyanines having the required spectral properties are in particular those in which the change in the dipole moment $\Delta\mu = |\mu_g - \mu_{eg}|$, i.e. the positive difference between the dipole moments in the ground state and the first excited state is as small as possible, i.e. preferably <5 D, and particularly preferably <2 D. A method of determining such a change in the dipole moment $\Delta\mu$ is described, for example, in F. Würthner et al., *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2933 and in the literature cited therein. Low solvatochromism (methanol/methylene chloride) is also a suitable criterion for selection. Preferred diaza hemicyanines are those whose solvatochromism $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{methylene chloride}} - \lambda_{\text{methanol}}|$, i.e. the positive difference between the absorption wavelengths in the solvents methylene chloride and methanol, is <25 nm, particularly preferably <15 nm, and very particularly preferably <5 nm.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 19 -

Diaza hemicyanines of the formulae (I) and (VI) to (XVII) are known, for example, from BE 825 455, DE-OS 1 044 023, DE-OS 2 811 258, DE-OS 1 163 775.

5 Another part of the invention are diaza hemicyanines of formula (I), wherein K means a radical of formula (III) and the other residues have the above meaning. Another special part of the invention are diaza hemicyanines of the formulae (X), (XI), (XII) or (XIII), wherein the residues have the above meaning.

10 The light-absorbing substances described guarantee sufficiently high reflectivity (>10%) of the optical data storage medium in the unrecorded state and sufficiently high absorption for the thermal degradation of the information layer upon spotwise illumination with focussed light, if the wavelength of the light is in the range from 360 to 460 nm and 600 to 680 nm. The contrast between the recorded and unrecorded areas of the data storage medium is effected by the change in reflectivity
15 in terms of the amplitude as well as the phase of the incident light as a result of the changed optical properties of the information layer following thermal degradation.

20 The diaza hemicyanine dyes are preferably applied to the optical data storage medium by spin-coating or vacuum coating. The diaza hemicyanines can be mixed with other diaza hemicyanines or with other dyes having similar spectral properties. The information layer can contain additives in addition to the diaza hemicyanine dyes, such as binders, wetting agents, stabilizers, diluents and sensitizers as well as other constituents.

25 In addition to the information layer, the optical data storage medium can contain other layers such as metal layers, dielectric layers and protective layers. Metals and dielectric layers are used, for example, for adjusting the reflectivity and the thermal balance. Depending on the laser wavelength, the metals can be gold, silver or aluminium, etc. Dielectric layers are, for example, silicon dioxide and silicon nitride.
30 Protective layers are, for example, photocurable surface coatings, adhesive layers and protective films.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 20 -

Adhesive layers can consist of a pressure-sensitive material.

5 Pressure-sensitive adhesive layers consist mainly of acrylic adhesives. Nitto Denko DA-8320 or DA-8310, which are disclosed in the patent JP-A 11-273147, can, for example, be used for this purpose.

10 The optical data storage medium has, for example, the following layer assembly (cf. Fig. 1): a transparent substrate (1), optionally a protective layer (2), an information layer (3), optionally a protective layer (4), optionally an adhesive layer (5) and a top layer (6).

Preferably, the optical data storage medium assembly can contain:

- 15 - a preferably transparent substrate (1), onto whose surface at least one photorecordable information layer (3), which can be recorded on using light, preferably laser light, optionally a protective layer (4), optionally an adhesive layer (5) and a transparent top layer (6) are applied;
- 20 - a preferably transparent substrate (1), onto whose surface a protective layer (2), at least one information layer (3) which can be recorded on using light, preferably laser light, optionally an adhesive layer (5) and a transparent top layer (6) are applied;
- 25 - a preferably transparent substrate (1), onto whose surface optionally a protective layer (2), at least one information layer (3) which can be recorded on using light, preferably laser light, optionally a protective layer (4), optionally an adhesive layer (5) and a transparent top layer (6) are applied;
- 30 - a preferably transparent substrate (1), onto whose surface at least one information layer (3) which can be recorded on using light, preferably laser

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 21 -

light, optionally an adhesive layer (5) and a transparent top layer (6) are applied.

5 Alternatively, the optical data storage medium has for example the following layer assembly (cf. Fig. 2): a preferably transparent substrate (11), an information layer (12), optionally a reflecting layer (13), optionally an adhesive layer (14) and an additional, preferably transparent, substrate (15).

10 The invention also relates to optical data storage media according to the invention which are recorded on using blue or red light, in particular laser light.

The following examples illustrate the subject matter of the invention:

WO 02/089128

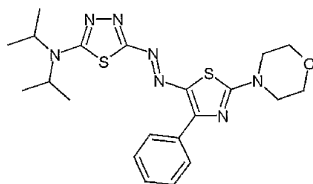
PCT/EP02/03086

- 22 -

Examples**Example 1**

5 4 g of 2-amino-5-(diisopropylamino)-1,3,4-thiadiazole were dissolved in 40 ml of glacial acetic acid. 8 ml of 85% by weight phosphoric acid and 6 ml of 48% by weight sulphuric acid were added dropwise at 10°C. 6.8 g of nitrosylsulphuric acid (40% by weight in sulphuric acid) were then added dropwise at 5°C over a period of 30 mins.. After 4 h at 0-5°C the nitrite excess was destroyed with amidosulphonic acid.

10 This diazotized product was added dropwise at 10°C over a period of 1 hour to a solution of 5 g of 2-morpholino-4-phenylthiazole in 30 ml of glacial acetic acid, a pH of 3 being maintained with a 20% by weight aqueous soda solution. After stirring overnight at a pH of 3.5 the mixture was filtered off with suction and the residue was washed with water. The solid was stirred into 100 ml of water and the mixture was adjusted to a pH of 7.5, filtered off with suction once again and the residue was washed with water. After drying, the crude product was dissolved in 100 ml of toluene. By slowly adding 400 ml of hexane with stirring, the product was precipitated, filtered off with suction, washed with hexane and afterwards with water and dried. 3.7 g (41% of theory) of a violet powder of the formula



was obtained.

25

WO 02/089128

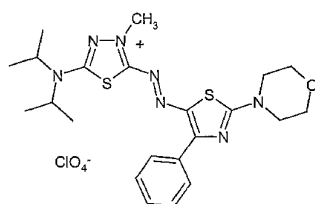
PCT/EP02/03086

- 23 -

M.p. = 155°C

 λ_{max} (dioxane) = 531 nm.

- 2.3 g of the above azo dye were dissolved in 20 ml of glacial acetic acid. 1.3 g of dimethyl sulfate were added and the mixture was stirred at 70°C for 5 hours. After cooling to room temperature 200 ml of water were added. The solution was extracted with 50 ml of toluene and afterwards with 100 ml of chloroform. The chloroform phase was evaporated to dryness. The resulting violet dye was solved in 30 ml of methanol. 0.6 g of lithium perchlorate were added. After stirring over night the precipitated product was filtered off with suction, washed with methanol and dried. 1.5 g (53% of theory) of a violet powder of the formula



was obtained.

15

 λ_{max} (methanol) = 592 nm ϵ = 30100 l/mol cm

Solubility: >2% in TFP (2,2,3,3-tetrafluoropropanol)

a glassy film

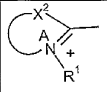
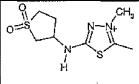
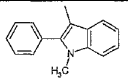
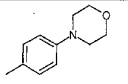
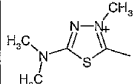
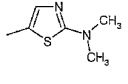
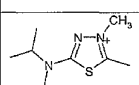
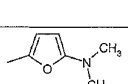
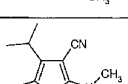
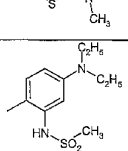
20

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 24 -

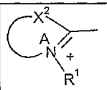
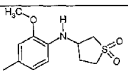
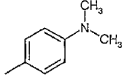
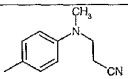
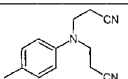
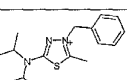
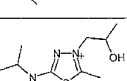
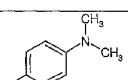
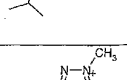
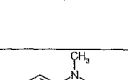
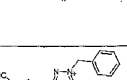
Diaza hemicyanine dyes which are also suitable are listed in the table:

Ex.		K	An ⁻	λ_{max} /nm ¹⁾	ϵ /l·mol cm	$\lambda_{1/2}$ /nm	$\Delta\lambda_{1/2}$ /nm
2			CH ₃ OSO ₃ ⁻	508	36570		
3	"		ClO ₄ ⁻	602	79750	21 ⁴⁾	
4			ClO ₄ ⁻	580	56200		
5		"	ClO ₄ ⁻	582	56800		
6	"		ClO ₄ ⁻	610			
7	"		ClO ₄ ⁻	588			
8	"		BF ₄ ⁻	590	47900		

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 25 -

Ex.		K	An ⁻	λ_{max} /nm ^{b)}	s / 1/mol cm	$\lambda_{1/2}$ /nm	$\Delta\lambda^{23)}$ /nm
9	"		BF ₄ ⁻	590	52100		
10	"		BF ₄ ⁻	600	56010	24 ^{d)}	
11	"		BF ₄ ⁻	589	56680		
12	"		BF ₄ ⁻	568			
13		"	ClO ₄ ⁻	583	60260		
14			ClO ₄ ⁻	602	59430		
15		"	ClO ₄ ⁻	599	67110	23 ^{d)}	
16	"		ClO ₄ ⁻	587	82300		10
17		"	ClO ₄ ⁻	606	74560	23 ^{d)}	

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 26 -

Ex.		K	An ⁻	λ_{max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
18			ClO ₄ ⁻	606	77260	21 ⁴⁾	
19	"		PF ₆ ⁻	592	77300		
20	"		BF ₄ ⁻	587	72570		
21			BF ₄ ⁻	601	82610		
22		"	PF ₆ ⁻	599	56320		
23			BF ₄ ⁻	597	63100		
24			BF ₄ ⁻	597	76600		12
25			ClO ₄ ⁻	588	54700		

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 27 -

Ex.		K	An ⁻	λ_{max} /nm ⁽¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ /nm	$\Delta\lambda^{(2)}$ /nm
26			BF ₄ ⁻	526	53970	42 ⁽³⁾ 18 ⁽⁴⁾	
27	"		ClO ₄ ⁻	492	52100		
28	"		Br ⁻	460			
29			ClO ₄ ⁻	538			
30		"	ClO ₄ ⁻	534			
31			ClO ₄ ⁻	465			
32			ClO ₄ ⁻	495			
33			ClO ₄ ⁻	590			

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 28 -

Ex.		K	An ⁻	λ_{max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ /nm	$\Delta\lambda$ ²⁾ /nm
34		"	ClO ₄ ⁻	593			
35			BF ₄ ⁻	586	62000		
36	"		BF ₄ ⁻	601	67750		
37	"		CH ₃ SO ₃ ⁻	607	71480		15
38			BF ₄ ⁻	591			

1) in methanol, unless indicated otherwise.

2) $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{methylene chloride}} - \lambda_{\text{methanol}}|$

3) on the short-wave slope

4) on the long-wave slope

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 29 -

Example 39

A 4% by weight solution of the dye of Example 27 in 2,2,3,3-tetrafluoropropanol was prepared at room temperature. This solution was applied by means of spin-coating to a pre-grooved polycarbonate substrate. The pre-grooved polycarbonate substrate was produced in the form of a disc by injection-moulding. The dimensions of the disc and the groove structure corresponded to those usually employed for DVD-R's. The disc containing the dye layer as the information carrier was vapour-plated with 100 nm of silver. Then a UV-curable acrylic lacquer was applied by spin-coating and cured using a UV lamp. Using a dynamic recording test setup constructed on an optical bench and consisting of a diode laser ($\lambda = 405$ nm) for producing linearly polarized light, a polarization-sensitive beam splitter, a $\lambda/4$ -plate and a movably suspended collective lens with a numerical aperture NA of 0.65 (actuator lens), experiments on the recording (writing) and reading of data were carried out. The light reflected from the reflecting layer of the disc was coupled out of the beam path with the aid of the abovementioned polarization-sensitive beam splitter and focussed onto a four-quadrant detector through an astigmatic lens. At a linear velocity of $V = 2.6$ m/s and a recording (writing) power of $P_w = 13.2$ mW a signal-to-noise ratio of $C/N = 42$ dB was measured. The recording power was applied as an oscillating pulse sequence, the disc being irradiated alternately for 1 μ s with the abovementioned recording power P_w and for 4 μ s with the reading power $P_r \approx 0.44$ mW. The disc was irradiated with this oscillating pulse sequence until it had turned completely a single time. Then the marking produced was read with a reading power $P_r \approx 0.44$ mW and the abovementioned signal-to-noise ratio C/N was determined.

Optical data storage media were obtained analogously using the other examples from the above table.

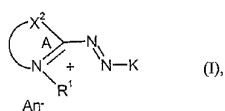
WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 30 -

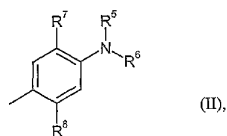
Claims

1. An optical data storage medium containing a preferably transparent substrate which has optionally already been coated with one or more reflecting layers and onto the surface of which a photorecordable information layer, optionally one or more reflecting layers and optionally a protective layer or an additional substrate or a top layer are applied, which data storage medium can be recorded on and read using blue or red light, preferably laser light, wherein the information layer contains a light-absorbing compound and optionally a binder, characterized in that at least one diaza hemicyanine dye is used as the light-absorbing compound.
2. An optical data storage medium according to Claim 1, characterized in that the hemicyanine corresponds to the formula (I)



in which

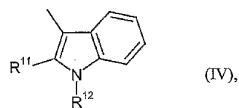
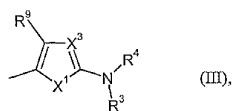
K represents a radical of the formulae (II) to (IV)



WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 31 -



X^1 represents O or S,

X^2 represents O, S, CH or N- R^2 ,

X^3 represents N, CH or C-CN,

R^1 , R^2 and R^{12} independently of one another represent C_1 - to C_{16} -alkyl, C_3 - to C_6 -alkenyl, C_5 - to C_7 -cycloalkyl or C_7 - to C_{16} -aralkyl,

A together with X^2 and the C-atom bound therebetween represents a five-membered aromatic or quasi-aromatic heterocyclic ring which can contain 1 to 4 hetero atoms and/or can be benzo- or naphtho-fused and/or substituted by non-ionic radicals,

R^3 , R^4 , R^5 and R^6 independently of one another represent hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_4 - to C_7 -cycloalkyl, C_7 - to C_{16} -aralkyl or a heterocyclic radical or

NR^3R^4 or NR^5R^6 independently of one another represent a five- or six-membered saturated ring which is attached via N and can additionally contain an N or O atom and/or be substituted by non-ionic radicals,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 32 -

R^7 represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy or halogen or

R^7 and R^5 form a two- or three-membered bridge which can contain an O or N atom and/or be substituted by non-ionic radicals,

R^8 represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy, halogen, cyano, C_1 - to C_4 -alkoxycarbonyl, $O-CO-R^{10}$, $NH-CO-R^{10}$, $O-SO_2-R^{10}$ or $NH-SO_2-R^{10}$,

R^9 represents hydrogen, C_1 - to C_4 -alkyl or C_6 - to C_{10} -aryl,

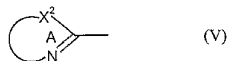
R^{10} represents hydrogen, C_1 - to C_{16} -alkyl, C_4 - to C_7 -cycloalkyl, C_7 - to C_{16} -aralkyl, C_1 - to C_{16} -alkoxy, mono- or bis- C_1 - to C_{16} -alkylamino, C_6 - to C_{10} -aryl, C_6 - to C_{10} -aryloxy, C_6 - to C_{10} -arylamino or a heterocyclic radical,

R^{11} represents hydrogen, C_1 - to C_4 -alkyl or C_6 - to C_{10} -aryl and

An^- represents an anion.

3. An optical data storage medium according to Claim 2, characterized in that in the formula (I)

the ring A of the formula



WO 02/089128

PCT/EP02/03086

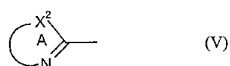
- 33 -

particularly preferably represents thiazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, benzoxazol-2-yl, benzimidazol-2-yl, imidazol-2-yl, pyrazol-3-yl, 1,3,4-triazol-2-yl, 1,3,4-thiadiazol-2-yl, 1,2,4-thiadiazol-5-yl, 2- or 4-pyridyl or 2- or 4-quinolyl, wherein the aforementioned rings can each be substituted by C₁- to C₆-alkyl, C₁- to C₆-alkoxy, fluorine, chlorine, bromine, iodine, cyano, nitro, C₁- to C₆-alkoxycarbonyl, C₁- to C₆-alkylthio, C₁- to C₆-acylamino, C₆- to C₁₀-aryl, C₆- to C₁₀-aryloxy, C₆- to C₁₀-arylcarbonylamino, mono- or di-C₁- to C₆-alkylamino, N-C₁- to C₆-alkyl-N-C₆- to C₁₀-arylamino, pyrrolidino, morpholino or piperazino.

4. An optical data storage medium according to one or more of Claims 2 to 3, characterized in that the diaza hemicyanine corresponds to the formula (I),

in which

the ring A of the formula

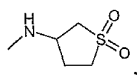


represents thiazol-2-yl, benzothiazol-2-yl, wherein X² represents S and the aforementioned radicals can each be substituted by methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, chlorine, cyano, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl, or represents 1,3,4-triazolyl or 1,3,4-thiadiazolyl, wherein X² represents N-R² or S, respectively, and the aforementioned radicals can each be substituted by methyl, ethyl, phenyl, methoxy, ethoxy, methylthio, ethylthio, amino, anilino, dimethylamino, diethylamino, dipropylamino, dibutylamino, N-methyl-N-cyanethylamino, N-methyl-N-hydroxyethylamino, N-methyl-N-phenylamino, di-(cyanethyl)amino, di-(hydroxyethyl)amino, cyanethylamino, hydroxyethylamino, pyrrolidino, piperidino, morpholino or a radical of the formula

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 34 -



K represents a radical of the formulae (II), (III) or (IV),

5

X¹ represents O or S,

X³ represents N, CH or C-CN,

10

R¹, R² and R¹² independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, phenethyl, phenylpropyl, allyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, cyanopropyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl or ethoxyethyl,

15

R³, R⁴, R⁵ and R⁶ independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, phenethyl, phenylpropyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, cyanopropyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxylethyl, propionyloxyethyl or a radical of the formula

20



and R³ and R⁵ can additionally represent hydrogen or

25

NR³R⁴ and NR⁵R⁶ independently of one another represent pyrrolidino, piperidino, N-methylpiperazino, N-ethylpiperazino, N-hydroxyethylpiperazino or morpholino,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 35 -

R^7 represents hydrogen, methyl, methoxy or chlorine or

R^7, R^8 represent a $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-$ or $-O-(CH_2)_2-$ bridge,

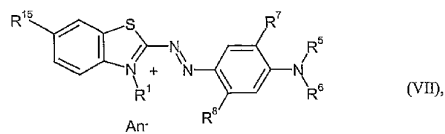
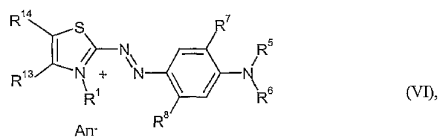
R^8 represents hydrogen, methyl, methoxy or chlorine,

R^9 represents hydrogen,

R^{11} represents hydrogen, methyl or phenyl and

An^- represents an anion.

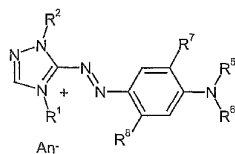
5. An optical data storage medium according to one or more of claims 1 to 4, characterized in that the diaza hemicyanine corresponds to the formula (VI) to (IX)



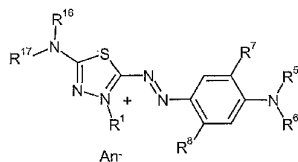
WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 36 -



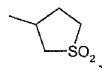
(VIII),



(IX),

in which

R^1 and R^2 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl or a radical of the formula



R^5 and R^6 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonyl-ethyl, ethoxycarbonyl-ethyl or acetoxymethyl or

NR^5R^6 represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 37 -

R⁷ represents hydrogen or

R⁷; R⁵ represent a -(CH₂)₂-, -C(CH₃)-CH₂-C(CH₃)₂- or -O-(CH₂)₂- bridge,

5 R⁸ represents hydrogen,

R¹³, R¹⁴ and R¹⁵ independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy, chloro, nitro or cyano,

10 R¹⁶ and R¹⁷ independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxycarbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxyethyl or phenyl and

15 R¹⁶ additionally represents hydrogen or

NR¹⁶R¹⁷ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino, and

20 An⁻ represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, iodide, rhodanide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate, lactate, citrate, methane sulphonate, ethane sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

25

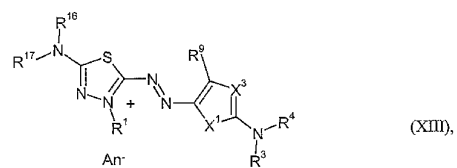
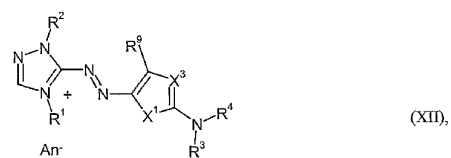
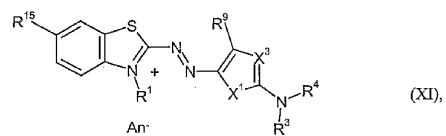
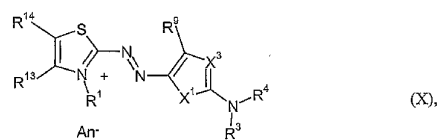
wherein all alkyl radicals can be branched.

6. An optical data storage medium according to one or more of Claims 1 to 4, characterized in that the diaza hemicyanine corresponds to the (X) to (XIII)

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 38 -



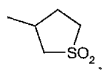
in which

R^1 and R^2 independantly of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl or a radical of the formula

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 39 -



- 5 X^1 represents O and
- X^2 represents CH or
- X^1 represents S and
- 10 X^3 represents N, CH or C-CN,
- R^3 and R^4 independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxy-
- 15 carbonylethyl, ethoxycarbonylethyl or acetoxyethyl or
- NR^3R^4 represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,
- R^5 represents hydrogen,
- 20 R^{13} , R^{14} and R^{15} independently of one another represent hydrogen, methyl, methoxy, cloro, nitro or cyano,
- R^{16} and R^{17} independently of one another represent methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxy-
- 25 carbonylethyl, ethoxycarbonylethyl, acetoxyethyl or phenyl and
- R^{16} additionally represents hydrogen or

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

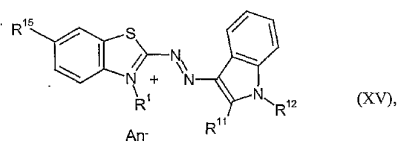
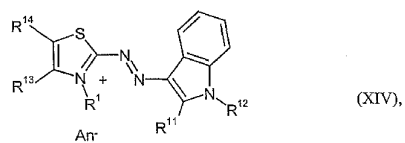
- 40 -

$\text{NR}^{16}\text{R}^{17}$ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino, and

An^- represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, iodide, rhodanide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate, lactate, citrate, methane sulphonate, ethane sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

wherein all alkyl radicals can be branched.

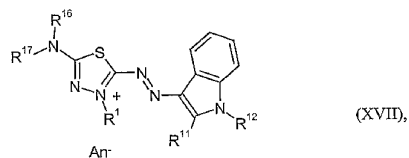
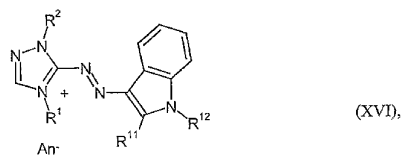
7. An optical data storage medium according to one or more of Claims 1 to 4, characterized in that the diaza hemicyanine corresponds to the formula (XIV) to (XVII)



WO 02/089128

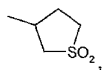
PCT/EP02/03086

- 41 -



in which

R¹, R² and R¹² independently of one another represent methyl, ethyl, propyl,
butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanomethyl,
cyanoethyl, hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxy-
ethyl or a radical of the formula



R¹³, R¹⁴ and R¹⁵ independently of one another represent hydrogen, methyl,
methoxy, chloro, nitro or cyano,

R¹⁶ and R¹⁷ independently of one another represent methyl, ethyl, propyl,
butyl, pentyl, hexyl, benzyl, cyclohexyl, chloroethyl, cyanoethyl,
hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, methoxy-
carbonyl ethyl, ethoxycarbonyl ethyl, acetoxycethyl or phenyl and

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 42 -

R^{16} additionally represents hydrogen or

$NR^{16}R^{17}$ represents pyrrolidino, piperidino or morpholino,

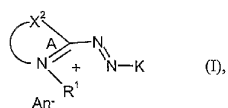
5 R^{11} represents hydrogen, methyl or phenyl and

An^- represents tetrafluoroborate, perchlorate, hexafluorosilicate, hexafluorophosphate, iodide, rhodanide, cyanate, hydroxy acetate, methoxy acetate, lactate, citrate, methane sulphonate, ethane
10 sulphonate, benzene sulphonate, toluene sulphonate, butylbenzene sulphonate, chlorobenzene sulphonate, dodecylbenzene sulphonate or naphthalene sulphonate,

wherein all alkyl radicals can be branched.

15

8. Diaza hemicyanines corresponding to the formula (I)



20 in which R^1 , A, X^2 , K and An^- have the meaning of claim 2.

9. The use of diaza hemicyanines in the information layer of recordable optical data storage media, wherein the hemicyanines have an absorption maximum λ_{max2} in the range from 420 to 650 nm.

25

10. The use of diaza hemicyanines in the information layer of recordable optical data storage media, wherein the data storage media are recorded on and read with a blue laser light.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 43 -

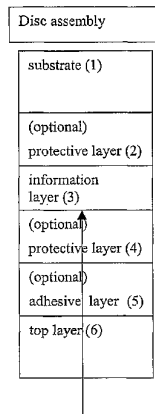
11. A process for producing the optical data storage media according to claim 1,
which is characterized in that a preferably transparent substrate, which has
optionally already been coated with a reflecting layer, is coated with the
5 hemicyanines, optionally in combination with suitable binders and additives
and optionally suitable solvents, and is optionally provided with a reflecting
layer, additional intermediate layers and optionally a protective layer or an
additional substrate or a top layer.
- 10 12. Optical data storage media according to claim 1 which have been recorded on
using blue or red, in particular blue light, and especially blue laser light.

WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 1/2 -

Fig. 1

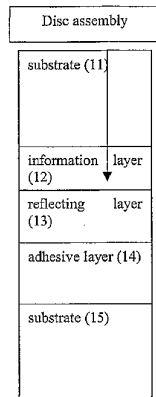


WO 02/089128

PCT/EP02/03086

- 2/2 -

Fig. 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/03086	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 611B7/24 C09B29/033 C09B29/36 C09B23/16 C09B44/10 C09B44/18 C09B44/20			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 611B C09B			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)			
EPO-Internal, WPI Data, PAJ			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	EP 0 717 402 A (EASTMAN KODAK CO) 19 June 1996 (1996-06-19) page 5, line 1 -page 7, line 45; claims 1,4,5	1-5, 8, 9, 11, 12	
X	US 5 952 475 A (BERNETH HORST) 14 September 1999 (1999-09-14) claims 1-5,7	1-4, 8, 9	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 05, 31 May 1999 (1999-05-31) & JP 11 028865 A (TDK CORP), 2 February 1999 (1999-02-02) page 2, paragraph 6 -page 3, paragraph 17 page 9, paragraph 44; table 11 page 10, paragraph 46; table 13 --- -/-	1-5, 8-10, 12	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents: *A* document claiming the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
18 June 2002		01/07/2002	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5015 Patentstein 2 M - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lindner, T	

Form PCT/ISA/210 (document sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inventor's Application No. PCT/EP 02/03086
D.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 770 719 A (FISHER J ET AL) 6 November 1973 (1973-11-06) claims 1, 3-14; examples 5-112, 114, 116 -----	8
X	EP 0 757 083 A (CIBA GEIGY AG) 5 February 1997 (1997-02-05) claims 1-14 -----	8
X	US 4 039 539 A (KUHLMAN HANS-PETER) 2 August 1977 (1977-08-02) column 16, line 10 -column 25, line 25; claims 1-10; examples 3-13 -----	8
X	EP 0 717 081 A (BAYER AG) 19 June 1996 (1996-06-19) claims 1-5 -----	8
X	US 4 046 752 A (HOHMANN KURT ET AL) 6 September 1977 (1977-09-06) claims 1-3; examples 1-23 -----	8
X	GB 2 074 597 A (ICI LTD) 4 November 1981 (1981-11-04) claims 1-3; examples 1-17 -----	8
X	EP 1 048 701 A (EASTMAN KODAK CO) 2 November 2000 (2000-11-02) * pages 5 and 6, exemplary dyes 1 to 12 and 14 to 16 * claim 2 -----	8
X	US 4 251 440 A (KAEPEL VIKTOR) 17 February 1981 (1981-02-17) claims 1-6; table II -----	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Application No PCT/EP 02/03086	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0717402	A	19-06-1996	US 5547727 A EP 0717402 A2 JP 8244352 A	20-08-1996 19-06-1996 24-09-1996	
US 5952475	A	14-09-1999	DE 19724583 A1 EP 0884367 A2 JP 11228852 A	17-12-1998 16-12-1998 24-08-1999	
JP 11028865	A	02-02-1999	NONE		
US 3770719	A	06-11-1973	DE 1812982 A1 FR 1600940 A	21-08-1969 03-08-1970	
EP 0757083	A	05-02-1997	EP 0757083 A2	05-02-1997	
US 4039539	A	02-08-1977	DE 2437549 A1 CH 603896 B5 CH 1006875 A FR 2280691 A1 GB 1463259 A JP 51041021 A	19-02-1976 31-08-1978 31-08-1977 27-02-1976 02-02-1977 06-04-1976	
EP 0717081	A	19-06-1996	DE 4444863 A1 EP 0717081 A1 JP 8231867 A	20-06-1996 19-06-1996 10-09-1996	
US 4046752	A	06-09-1977	DE 2433229 A1 BE 831309 A1 BR 7504360 A CA 1059120 A1 CH 629519 A5 DD 120038 A5 FR 2277832 A1 GB 1498744 A IN 141858 A1 IT 1039842 B JP 1224202 C JP 51031725 A JP 58045468 B NL 7508015 A	29-01-1976 12-01-1976 06-07-1976 24-07-1979 30-04-1982 20-05-1976 06-02-1976 25-01-1978 23-04-1977 10-12-1979 15-08-1984 18-03-1976 11-10-1983 13-01-1976	
GB 2074597	A	04-11-1981	NONE		
EP 1048701	A	02-11-2000	US 6143061 A EP 1048701 A1 JP 2000355668 A	07-11-2000 02-11-2000 26-12-2000	
US 4251440	A	17-02-1981	CH 602886 A5 DE 2518345 A1 FR 2269563 A1 GB 1502310 A IT 1043970 B JP 50150728 A	15-08-1978 13-11-1975 28-11-1975 01-03-1978 29-02-1980 03-12-1975	

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 02003812.1

(32)優先日 平成14年2月20日(2002.2.20)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ホルスト ベルネート

ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン エアフルター シュトラーセ 1

(72)発明者 フリードリヒ - カール ブルーダー

ドイツ連邦共和国 クレーフェルト エン デ ジープ 3 4

(72)発明者 ヴィルフリート ヘーゼ

ドイツ連邦共和国 オデンタール オゼナウアー シュトラーセ 3 2

(72)発明者 ライナー ハーゲン

ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン ダマシュケシュトラーセ 2 アー

(72)発明者 カーリン ハセンリュック

ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ シュレーエンヴェーク 2 8

(72)発明者 セルゲイ コストロミーネ

ドイツ連邦共和国 スイスタール カタリーネンシュトラーセ 2 8

(72)発明者 ペーター ランデンベルガー

ドイツ連邦共和国 ケルン リューベッカー シュトラーセ 1

(72)発明者 ラファエル オーザー

ドイツ連邦共和国 クレーフェルト ブッシュシュトラーセ 1 7 1

(72)発明者 トーマス ゾンマーマン

ドイツ連邦共和国 ベルギッシュ グラートバッハ アルテンベルガー - ドーム - シュトラーセ 6 9

(72)発明者 ヨーゼフ - ヴアルター シュターヴィッツ

ドイツ連邦共和国 オーデンタール アム ハーゲン 1

(72)発明者 トーマス ビーリンガー

ドイツ連邦共和国 オーデンタール アム ピュッツヒェン 2 5

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA12 EA22 EA32 FA01 FA12 FA14 FA15 FA21 FA37

FB43 GA02 GA07

5D029 JA04

5D121 AA01 EE21