

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/019548 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G11B 7/24**,  
C09B 47/04, 47/08, 67/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09240

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. August 2002 (19.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 40 165.5 22. August 2001 (22.08.2001) DE  
01123810.2 4. Oktober 2001 (04.10.2001) EP  
01130527.3 21. Dezember 2001 (21.12.2001) EP  
02005505.9 11. März 2002 (11.03.2002) EP  
102 12 199.0 19. März 2002 (19.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BAYER AKTIENGESellschaft** [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BERNETH, Horst**  
[DE/DE]; Erfurter Str. 1, 51373 Leverkusen (DE).  
**BRUDER, Friedrich-Karl** [DE/DE]; En de Siep 34,  
47802 Krefeld (DE). **HAESE, Wilfried** [DE/DE]; Ose-  
nauer Str. 32, 51519 Odenthal (DE). **HAGEN, Rainer**

[DE/DE]; Damaschkestr. 2a, 51373 Leverkusen (DE).  
**HASSENrÜCK, Karin** [DE/DE]; Schlehenweg 28,  
40468 Düsseldorf (DE). **KOSTROMINE, Serguei**  
[RU/DE]; Katharinenstr. 28, 53913 Swisttal (DE). **LAN-  
DENBERGER, Peter** [DE/DE]; Lübecker Str. 1, 50668  
Köln (DE). **OSER, Rafael** [DE/DE]; Buschstr. 171, 47800  
Krefeld (DE). **SOMMERMANn, Thomas** [DE/DE]; Al-  
tenberger-Dom-Str. 69, 51467 Bergisch Gladbach (DE).  
**STAWITZ, Josef-Walter** [DE/DE]; Am Hagen 1, 51519  
Odenthal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT**; 51368 Leverkusen (DE).

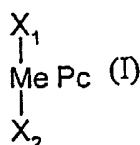
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, 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.

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OPTICAL DATA SUPPORT CONTAINING A PHTHALOCYANINE DYE IN THE INFORMATION LAYER AS  
LIGHT-ABSORBING COMPOUND

(54) Bezeichnung: OPTISCHER DATENTRÄGER ENTHALTEND IN DER INFORMATIONSSCHICHT EINEN PHTHALO-  
CYANINFARBSTOFF ALS LICHTABSORBIERENDE VERBINDUNG



(57) Abstract: Optical data support, comprising a preferably transparent substrate, optionally pre-coated  
with one or several reflective layers, on the surface of which an information layer, which may be written by  
light, optionally one or several reflective layers and optionally a protective layer, or a further substrate or a  
cover layer are applied, which can be written and read with blue light, preferably laser light, or infra-red light,  
preferably laser light. The information layer contains a light-absorbing compound and optionally a binding  
agent, characterised in that at least one phthalocyanine of formula (I) is used as light-absorbing compound,  
where Me = an axially disubstituted metal atom of the group Si, Ge and Sn, Pc = an unsubstituted phthalocyanine and X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub>  
independently = halogen, in particular, fluorine, chlorine or bromine.

(57) Zusammenfassung: Optische Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder  
mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, ge-  
gebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine  
Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit blauem Licht, vorzugsweise Laserlicht, oder mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht,  
beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein  
Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Phthalocyanin der Formel (I)  
verwendet wird (I), worin Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht, Pc für ein unsub-  
stituiertes Phthalocyanin steht und X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

WO 03/019548 A1

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten 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, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Optischer Datenträger enthaltend in der Informationsschicht einen Phthalocyaninfarbstoff als lichtabsorbierende Verbindung**

Stand der Technik:

5 Die Erfindung betrifft einen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der in der Informationsschicht als lichtabsorbierende Verbindung mindestens einen Phthalocyaninfarbstoff enthält, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung, sowie die Applikation der oben genannten Farbstoffe auf ein Polymersubstrat, insbesondere Polycarbonat, durch Spin-Coating, Aufdampfen oder Sputtern.

10

Die einmal beschreibbaren optischen Datenträger unter Verwendung von speziellen lichtabsorbierenden Substanzen bzw. deren Mischungen eignen sich insbesondere für den Einsatz bei hochdichten beschreibbaren optischen Datenspeicher, die mit blauen Laserdioden insbesondere GaN oder SHG Laserdioden (360 – 460 nm) arbeiten und/oder für den Einsatz bei DVD-R bzw. CD-R Disks, die mit roten (635 – 660 nm) bzw. infraroten (780 – 830 nm) Laserdioden arbeiten.

15

Die einmal beschreibbare Compact Disk (CD-R, 780 nm) erlebt in letzter Zeit ein enormes Mengenwachstum und stellt das technisch etablierte System dar.

20

Vor kurzem wurde die nächste Generation optischer Datenspeicher - die DVD - in den Markt eingeführt. Durch die Verwendung kürzerwelliger Laserstrahlung (635 bis 660 nm) und höherer numerischer Apertur  $NA$  kann die Speicherdichte erhöht werden. Das einmal beschreibbare Format ist in diesem Falle die DVD-R.

25

Heute werden optische Datenspeicherformate, die blaue Laserdioden (Basis GaN, JP-A-08 191 171 oder Second Harmonic Generation SHG JP-A-09 050 629) (360 nm bis 460 nm) mit hoher Laserleistung benutzen, entwickelt. Beschreibbare optische Datenspeicher werden daher auch in dieser Generation Verwendung finden. Die erreichbare Speicherdichte hängt von der Fokussierung des Laserspots in der Informationsebene ab. Die Spotgröße skaliert dabei mit der Laserwellenlänge  $\lambda / NA$ .  $NA$  ist

30

die numerische Apertur der verwendeten Objektivlinse. Zum Erhalt einer möglichst hohen Speicherdichte ist die Verwendung einer möglichst kleinen Wellenlänge  $\lambda$  anzustreben. Möglich sind auf Basis von Halbleiterlaserdioden derzeit 390 nm.

5 In der Patentliteratur werden auf Farbstoffe basierende beschreibbare optische Datenspeicher beschrieben, die gleichermaßen für CD-R und DVD-R Systeme geeignet sind (JP-A 11 043 481 und JP-A 10 181 206). Dabei wird für eine hohe Reflektivität und eine hohe Modulationshöhe des Auslesesignals, sowie für eine genügende  
10 Wellenlänge 780 nm der CD-R am Fuß der langwelligen Flanke des Absorptionspeaks des Farbstoffs liegt, die rote Wellenlänge 635 nm bzw. 650 nm der DVD-R am Fuß der kurzwelligen Flanke des Absorptionspeaks des Farbstoffs liegt (vgl. EP-A 519 395 und WO-A 00/09522). Dieses Konzept wird 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 und US-A  
15 5 266 699 auf den Bereich 450 nm Arbeitswellenlänge auf der kurzwelligen Flanke und den roten und IR Bereich auf der langwelligen Flanke des Absorptionspeaks ausgedehnt.

Neben den oben genannten optischen Eigenschaften muss die beschreibbare Informationsschicht aus lichtabsorbierenden organischen Substanzen eine möglichst amorphe  
20 Morphologie aufweisen, um das Rauschsignal beim Beschreiben oder Auslesen möglichst klein zu halten. Dazu ist es besonders bevorzugt, dass bei der Applikation der Substanzen durch Spin-Coating aus einer Lösung, durch Sputtern oder durch Aufdampfen und/oder Sublimation beim nachfolgenden Übersichten mit metallischen  
25 oder dielektrischen Schichten im Vakuum Kristallisation der lichtabsorbierenden Substanzen verhindert wird.

Die amorphe Schicht aus lichtabsorbierenden Substanzen sollte vorzugsweise eine hohe Wärmeformbeständigkeit besitzen, da ansonsten weitere Schichten aus organischem oder anorganischem Material, die per Sputtern oder Aufdampfen auf die lichtabsorbierende Informationsschicht aufgebracht werden via Diffusion unscharfe  
30

- 3 -

Grenzflächen bilden und damit die Reflektivität ungünstig beeinflussen. Darüber hinaus kann eine lichtabsorbierende Substanz mit zu niedriger Wärmeformbeständigkeit an der Grenzfläche zu einem polymeren Träger in diesen diffundieren und wiederum die Reflektivität ungünstig beeinflussen.

5

Ein zu hoher Dampfdruck einer lichtabsorbierenden Substanz kann beim oben erwähnten Sputtern bzw. Aufdampfen weiterer Schichten im Hochvakuum sublimieren und damit die gewünschte Schichtdicke vermindern. Dies führt wiederum zu einer negativen Beeinflussung der Reflektivität.

10

Aufgabe der Erfindung ist demnach die Bereitstellung geeigneter Verbindungen, welche die hohen Anforderungen (wie Lichtstabilität, günstiges Signal-Rausch-Verhältnis, schädigungsfreies Aufbringen auf das Substratmaterial, u.ä.) für die Verwendung in der Informationsschicht in einem einmal beschreibbaren optischen Datenträger insbesondere für hochdichte beschreibbare optische Datenspeicher-Formate in einem Laserwellenlängenbereich von 360 bis 460 nm erfüllen.

15

Überraschender Weise wurde gefunden, dass lichtabsorbierende Verbindungen spezieller Phthalocyanine das oben genannte Anforderungsprofil besonders gut erfüllen können. Phthalocyanine zeigen eine intensive Absorption in dem für den Laser wichtigen Wellenbereich 360 - 460 nm, die sogenannte B- oder Soret-Bande.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft daher einen optischen Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit blauem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge von 360 - 460 nm, insbesondere 380 - 420 nm ganz besonders bevorzugt 390 - 410 nm oder mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge von 760 -

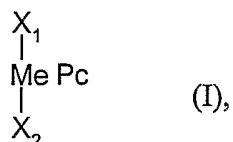
25

30

- 4 -

830 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Phthalocyanin der Formel (I) verwendet wird

5



worin

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

10

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

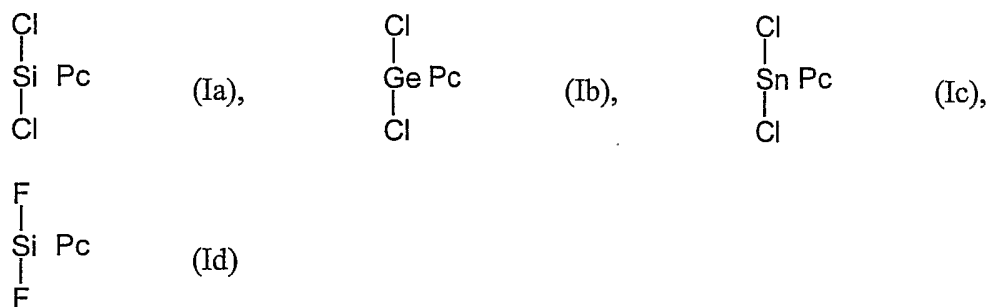
15

$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Phthalocyanine der Formel (I) verwendet, worin  $X_1$  und  $X_2$  jeweils für Chlor stehen.

Ganz besonders bevorzugt sind dabei Phthalocyanine der Formel (Ia), (Ib), (Ic) und (Id)

20



25

Die erfindungsgemäß verwendeten Phthalocyanine sind beispielsweise aus Carl W. Dirk et. al. J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1539 - 1550 als Vorläufer zur Herstellung elektrisch leitender Polymere bekannt und können wie dort beschrieben hergestellt werden.

5

Grundsätzlich können sie nach bekannten Methoden hergestellt werden, z.B.:

- durch Kernsynthese aus Phthalodinitril oder Amino-imino-isoindol in Gegenwart der entsprechenden Metallhalogenide,

10

- gegebenenfalls deren Umsetzung mit Wasser in geeigneten Lösungsmitteln, beispielsweise Pyridin, zu Phthalocyaninen der Formel (I) mit  $X^1 = X^2 = OH$ ,

- gegebenenfalls Austausch der axialen Substituenten  $X^1 = X^2 = \text{Halogenid}$  durch entsprechende andere Halogenide,

15

- gegebenenfalls Austausch der axialen Substituenten  $X^1 = X^2 = OH$  durch die entsprechenden Halogenide durch Umsetzung mit  $HX^1/HX^2$ .

20 Die lichtabsorbierenden Verbindungen sind thermisch veränderbar. Vorzugsweise erfolgt die thermische Veränderung bei einer Temperatur von  $<600^\circ\text{C}$ . Eine solche Veränderung kann beispielsweise eine Zersetzung oder chemische Veränderung des chromophoren Zentrums der lichtabsorbierenden Verbindung sein.

25 Die beschriebenen lichtabsorbierenden Substanzen garantieren eine genügend hohe Reflektivität des optischen Datenträgers im unbeschriebenen Zustand sowie eine genügend hohe Absorption zur thermischen Degradation der Informationsschicht bei punktueller Beleuchtung mit fokussiertem blauem Licht, insbesondere Laserlicht, vorzugsweise mit einer Lichtwellenlänge im Bereich von 360 bis 460 nm. Der  
30 Kontrast zwischen beschriebenen und unbeschriebenen Stellen auf dem Datenträger wird durch die Reflektivitätsänderung der Amplitude als auch der Phase des ein-

- 6 -

fallenden Lichts durch die nach der thermischen Degradation veränderten optischen Eigenschaften der Informationsschicht realisiert.

5 D.h. bevorzugt kann der optische Datenträger mit Laserlicht einer Wellenlänge von 360 - 460 nm beschrieben und gelesen werden.

Der optische Datenträger kann ebenso mit infrarotem Licht insbesondere mit Laserlicht einer Wellenlänge von 760 - 830 nm beschrieben und gelesen werden, wobei dann vorzugsweise Groove-Abstand und -Geometrie der Wellenlänge und  
10 numerischen Apertur angepasst werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Phthalocyanine der Formel (I) als lichtabsorbierende Verbindungen in der Informationsschicht optischer Speichermedien.  
15

Ebenfalls betrifft die Erfindung die Verwendung der Phthalocyanine der Formel (I) zur Herstellung von optischen Speichermedien. Bevorzugt kommen die Phthalocyanine in der Informationsschicht als lichtabsorbierende Verbindungen zum Einsatz.

20 Die bei diesen Verwendungen besonders bevorzugt eingesetzten Phthalocyanine besitzen einen Gehalt von mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 98 Gew.-% des Phthalocyanins der Formel (I), bezogen auf eingesetztes Material.

25 Ganz besonders bevorzugt wird ein Phthalocyanin der Formel (Ia) mit folgenden Reflektivitätsmaxima bei  $2\Theta$  (Theta) gemessen in Grad im Röntgendiffraktogramm eingesetzt:

10.7, 11.6, 12.2, 13.7, 14.2, 15.0, 15.5, 15.7, 17.5, 18.6, 19.8, 20.3, 20.8, 21.4, 22.5,  
23.2, 23.7, 24.5, 25.4, 26.0, 26.4, 26.8, 27.2, 27.5, 28.3, 29.4, 30.2, 30.6, 31.6, 32.4,  
30 33.2, 33.8, 34.8, 35.9, 36.7



Ebenfalls besonders bevorzugt wird ein Phthalocyanin der Formel (Ib) mit folgenden Reflektivitätsmaxima bei  $2\Theta$  (Theta) gemessen in Grad im Röntgendiffraktogramm eingesetzt:

5 10.6, 11.4, 11.8, 12.3, 13.9, 14.6, 15.3, 15.5, 17.4, 18.4, 19.7, 20.5, 22.3, 22.7, 23.0, 23.4, 24.0, 24.5, 25.5, 26.0, 26.8, 27.4, 28.0, 29.1, 29.6, 31.4, 33.5, 34.5, 35.3, 35.7, 37.3

Ebenfalls besonders bevorzugt wird ein Phthalocyanin der Formel (Ic) mit folgenden Reflektivitätsmaxima bei  $2\Theta$  (Theta) gemessen in Grad im Röntgendiffraktogramm eingesetzt:

10 8.5, 9.4, 10.6, 12.3, 13.1, 13.9, 15.2, 16.0, 16.5, 16.9, 17.5, 18.1, 19.0, 19.4, 20.1, 20.7, 22.4, 23.1, 23.5, 24.2, 24.9, 26.6, 27.7, 28.3, 28.7, 29.4, 30.1, 30.8, 31.7, 33.0, 34.0, 35.0, 35.5

15

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit dem Pulverdiffraktometer Siemens D 5000 in Reflexion bei der Wellenlänge der Cu-K $\alpha$ -Strahlung erstellt.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine partikuläre Feststoffpräparation einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform der partikulären Feststoffpräparationen sind solche bevorzugt, die eine mittlere Teilchengröße von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$ , insbesondere 1 bis 10  $\mu\text{m}$  aufweisen - im folgenden feinteiliges Pulver genannt. Solche feinteiligen Pulver können beispielsweise durch Mahlen hergestellt werden.

25

Ebenfalls bevorzugt sind die partikulären Feststoffpräparationen mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 300  $\mu\text{m}$  - im folgenden feinkristalline Form genannt.

30

Weiterhin bevorzugte partikuläre Feststoffpräparationen sind solche mit einer mittleren Teilchengröße von 50 µm bis 10 mm, vorzugsweise 100 µm bis 800µm, die als Agglomerate oder Konglomerate von Primärpartikel einen partikulären Formkörper bilden. Solche Formkörper können beispielsweise die Form von  
5 Tropfen, Himbeeren, Schuppen oder Stäbchen haben - nachfolgend als Granulate bezeichnet.

Die Teilchengröße der feinkristallinen Form kann beispielsweise durch die Syntheseparameter eingestellt werden. Durch beispielsweise rasches Aufheizen,  
10 beispielsweise im Bereich von 30 bis 60 min, der Mischung der Komponenten (Phthalodinitril bzw. Amino-imino-isoindol und das entsprechende Metallhalogenid im entsprechenden Lösungsmittel) auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise von 160 bis 220 °C, wird bevorzugt eine feinteilige Form gebildet. Ein ähnliches Ergebnis wird erzielt, wenn das Metallhalogenid erst bei Reaktionstemperatur,  
15 beispielsweise bei 160 bis 190 °C, der Reaktionsmischung (Phthalodinitril bzw. Amino-imino-isoindol im entsprechenden Lösungsmittel vorgelegt) zugesetzt wird. Durch beispielsweise langsames Aufheizen, beispielsweise im Bereich von 65 bis 250 min, der Mischung der Komponenten auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise 160 bis 220 °C, wird bevorzugt eine grobteilige Form gebildet.

20

Die erfindungsgemäßen partikulären Feststoffpräparationen enthalten vorzugsweise 80 - 100 Gew.%, bevorzugt 95 - 100 % Phthalocyanin,  
0,1 - 1,0 Gew.%, bevorzugt 0,1 - 0,5 Gew.%, Restfeuchte,  
0 - 10 Gew.%, anorganische Salze,  
25 0 - 10 Gew.%, bevorzugt 0 - 5 Gew.%, weitere Zusätze wie beispielsweise Dispergiermittel, Tenside und / oder Netzmittel,  
wobei die Prozentangaben jeweils auf die Präparation bezogen sind und , wobei die Summe der genannten Anteile 100 % ergibt.

30 Die erfindungsgemäßen festen Präparationen sind vorzugsweise staubarm, rieselfähig und zeichnen sich durch eine gute Lagerstabilität aus.

Die Herstellung der Granulate kann auf verschiedene Art und Weise erfolgen, z.B. durch Sprühtrocknungsgranulierung, Wirbelschicht-Sprühgranulation, Wirbelschicht-Aufbau-Granulation oder Pulver-Wirbelschicht-Agglomeration.

5

Bevorzugt ist die Granulierung durch Sprühtrocknung, wobei als Sprühorgan unter anderem sowohl Rotationsscheiben als auch Einstoff- bzw. Zweistoffdüsen in Frage kommen. Bevorzugt ist die Einstoffdüse, insbesondere die Drallkammerdüse, die vorzugsweise mit einem Speisedruck von 20 - 80 bar betrieben wird.

10

Die Eintritts- und die Austrittstemperatur bei der Sprühtrocknung richten sich nach der erwünschten Restfeuchte, nach sicherheitstechnischen Maßnahmen sowie nach ökonomischen Gesichtspunkten. Die Eintrittstemperatur liegt vorzugsweise bei 120 - 200°C, insbesondere bei 140 - 180°C, und die Austrittstemperatur vorzugsweise bei 40 - 80°C.

15

Bei der Herstellung der Granulate geht man im Allgemeinen so vor, daß man den Farbstoff-Nutschkuchen ggf. mit Hilfsmitteln und Zusätzen in einem Rührkessel intensiv vermischt. Bevorzugt zerkleinert man die Kristalle der Suspension in einer Mühle, z.B. einer Perlmühle, so daß man eine feinteilige verdüsbare Suspension erhält.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Farbstoff-Suspension um eine wässrige Suspension. Die Granulierung erfolgt bei der Sprühtrocknung.

25

Die Erfindung betrifft weiterhin feste Formkörper wie Tabletten, Stangen usw. enthaltend ein Phthalocyanin der Formel (I), vorzugsweise in einer Menge von mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 98 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper. Weitere Zutaten der festen Formkörper können Bindemittel sein. Vorzugsweise ergänzen sich die Summen von Phthalocyanin der

30

Formel (I) und Bindemittel zu mehr als 95 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 99 Gew.-%.

5 Solche Formkörper können beispielsweise durch Verpressen des Phthalocyanins der Formel (I) gegebenenfalls in Gegenwart von Bindemitteln bei einem Druck von 5 bis 50 bar, vorzugsweise 10 bis 20 bar hergestellt werden.

10 Die Erfindung betrifft ebenfalls Dispersionen, vorzugsweise wässrige Dispersionen, enthaltend einen Metallkomplex der Formel (I), vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Als Dispergatoren kommen beispielsweise in Frage: polymere Dispergiermittel auf Basis Acrylat, Urethane oder langkettiger Polyoxyethylenverbindungen. Geeignete Produkte sind beispielsweise: Solperse 32000 oder Solperse 38000 von der Fa. Avecia.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Beschichten von Substraten mit den Phthalocyaninen der Formel (I). Sie erfolgt vorzugsweise durch Spin-coaten, Sputtern oder Vakuumbedampfung. Durch Vakuumbedampfung oder Sputtern, insbesondere Vakuumbedampfung, lassen sich insbesondere die Phthalocyanine der Formeln (Ia), (Ib), (Ic) und (Id) auftragen.

20 Ausgangsmaterial für solche Beschichtungen durch Sputtern oder Vakuumbedampfung sind alle oben genannten Formen der Phthalocyanine der Formel (I), d. h. feinteilige Pulver, feinkristalline Formen oder Granulate, partikuläre Feststoffpräparationen, feste Formkörper und Dispersionen. Letztere dienen insbesondere dazu, die Phthalocyanine feinteilig auf eine Oberfläche aufzubringen, von der aus sie  
25 dann durch Sputtern oder Vakuumbedampfung auf das Substrat aufgebracht werden können.

30 Bevorzugt für diese Prozeduren sind Reinheitsgrade der Phthalocyanine größer 50%, besonders bevorzugt größer 85% und ganz besonders bevorzugt größer 90%, insbesondere größer 95% bzw. größer 98%.

Die Phthalocyanine können untereinander oder aber mit anderen Farbstoffen mit ähnlichen spektralen Eigenschaften gemischt werden. Die Informationsschicht kann neben den Phthalocyaninen Additive wie Bindemittel, Netzmittel, Stabilisatoren, Verdünner und Sensibilisatoren sowie weitere Bestandteile enthalten.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Apparatur zum Aufdampfen von lichtabsorbierenden Verbindungen auf ein Substrat zur Herstellung von optischen Speichermedien, die dadurch gekennzeichnet ist, dass der Farbstoff bei niedrigem Hintergrunddruck durch Erwärmen verdampft und auf dem Substrat abgeschieden werden kann. Der Hintergrunddruck liegt unter  $10^{-1}$  Pa, bevorzugt unter  $10^{-3}$  Pa, besonders bevorzugt unter  $10^{-4}$  Pa. Das Erwärmen des Farbstoffs geschieht bevorzugt durch resistives Heizen oder durch Mikrowellenabsorption.

Die Erfindung betrifft insbesondere einen optischen Datenträger wie er oben beschrieben ist, wobei die lichtabsorbierende Verbindung der Formel (I), gegebenenfalls zusammen mit den oben genannten Additiven eine Informationsschicht bildet, die optisch amorph ist. Unter amorph ist zu verstehen, dass lichtmikroskopisch keine Kristallite beobachtet werden können und mit Röntgenstrahlung keine Bragg-Reflexe sondern nur ein amorpher Halo zu beobachten ist.

Der optische Datenspeicher kann neben der Informationsschicht weitere Schichten wie Metallschichten, dielektrische Schichten sowie Schutzschichten tragen. Metalle und dielektrische Schichten dienen u. a. zur Einstellung der Reflektivität und des Wärmehaushalts. Metalle können je nach Laserwellenlänge Gold, Silber, Aluminium, Legierungen u.a. sein. Dielektrische Schichten sind beispielsweise Siliziumdioxid und Siliziumnitrid. Schutzschichten sind, beispielsweise photohärtbare Lacke, Kleberschichten und Schutzfolien.

Die Kleberschichten können drucksensitiv sein.

Drucksensitive Kleberschichten bestehen hauptsächlich aus Acrylklebern. Nitto Denko DA-8320 oder DA-8310, in Patent JP-A 11-273147 offengelegt, können beispielsweise für diesen Zweck verwendet werden.

- 5 Der optische Datenträger weist beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 1): ein transparentes Substrat (1), gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), eine Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), eine Abdeckschicht (6).
- 10 Vorzugsweise kann der Aufbau des optischen Datenträgers:
- ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht (3), die mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschrieben werden kann, gegebenenfalls eine
  - 15 Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
  - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht
  - 20 beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
  - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugs-
  - 25 weise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
  - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche
  - 30 mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informa-

tionsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.

5 Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 2): ein vorzugsweise transparentes Substrat (11), eine Informationsschicht (12), gegebenenfalls eine Reflexionsschicht (13), gegebenenfalls eine Kleberschicht (14), ein weiteres vorzugsweise transparentes Substrat (15).

10 Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 3): ein vorzugsweise transparentes Substrat (21), eine Informationsschicht (22), gegebenenfalls eine Reflexionsschicht (23), eine Schutzschicht (24).

Alternativ kann der Aufbau des optischen Datenträgers:

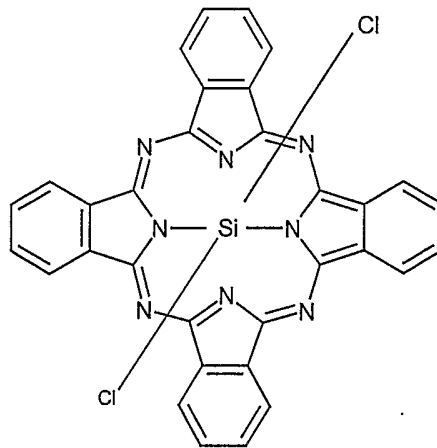
15 • mehrere Informationsschichten enthalten, die bevorzugt durch geeignete Schichten getrennt sind. Besonders bevorzugt als Trennschichten sind dabei photohärtbare Lacke, Kleberschichten, dielektrische Schichten oder Reflexionsschichten.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin mit blauem Licht, insbesondere Laserlicht besonders bevorzugt Laserlicht mit einer Wellenlänge von 360 - 460 nm beschriebene erfindungsgemäße optische Datenträger.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung.

## Beispiele

### Beispiel 1



5

Der Farbstoff Dichlor-Silicium-phthalocyanin ( $\text{SiCl}_2\text{Pc}$ ) wurde im Hochvakuum (Druck  $p \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ) aus einem resistiv geheizten Molybdän-Schiffchen mit einer Rate von ca.  $5 \text{ Å/s}$  auf ein pregrooved Polycarbonat-Substrat aufgedampft. Die Schichtdicke betrug etwa  $70 \text{ nm}$ . Das pregrooved Polycarbonat-Substrat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Der Durchmesser der Disk betrug  $120 \text{ mm}$  und ihre Dicke  $0,6 \text{ mm}$ . Die im Spritzgussprozess eingeprägte Groove-Struktur hatte einen Spurabstand von ca.  $1 \mu\text{m}$ , die Groove-Tiefe und Groove-Halbwertsbreite betrugen dabei ca.  $150 \text{ nm}$  bzw. ca.  $260 \text{ nm}$ . Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger wurde mit  $100 \text{ nm}$  Ag bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack durch Spin-Coating appliziert und mittels einer UV-Lampe ausgehärtet. Die Disk wurde mit einem dynamischen Schreibtestaufbau, der auf einer optischen Bank aufgebaut war, bestehend aus einem GaN-Diodenlaser ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ), zur Erzeugung von linearpolarisiertem Laserlicht, einem polarisationsempfindlichen Strahlteiler, einem  $\lambda/4$ -Plättchen und einer beweglich aufgehängenen Sammellinse mit einer numerischen Apertur  $NA = 0,65$  (Aktuatorlinse) getestet. Das von der Disk reflektierte Licht wurde mit Hilfe des oben erwähnten polarisationsempfindlichen Strahlteilers aus dem Strahlengang ausgekoppelt und durch eine astigmatische Linse

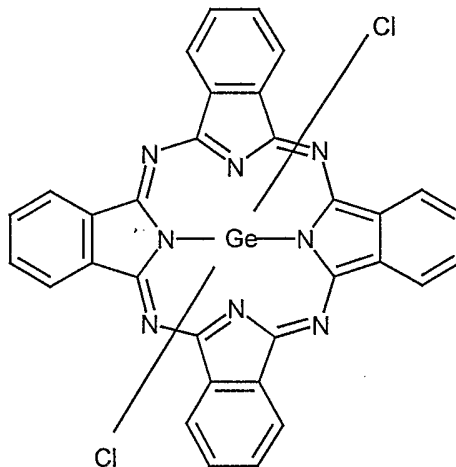
20



- 15 -

auf einen Vierquadrantendetektor fokussiert. Bei einer Lineargeschwindigkeit  $V = 5,24 \text{ m/s}$  und der Schreibleistung  $P_w = 13 \text{ mW}$  wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis  $C/N = 25 \text{ dB}$  gemessen. Die Schreibleistung wurde hierbei als Pulsfolge aufgebracht, wobei die Disk abwechselnd  $1 \mu\text{s}$  lang mit der oben erwähnten Schreibleistung  $P_w$  bestrahlt wurde und  $4 \mu\text{s}$  lang mit der Leseleistung  $P_r = 0,44 \text{ mW}$ . Die Disk wurde solange mit dieser Pulsfolge bestrahlt bis sie sich ein Mal um sich selbst gedreht hatte. Danach wurde die so erzeugten Markierungen mit der Leseleistung  $P_r = 0,44 \text{ mW}$  ausgelesen und das oben erwähnte Signal-Rausch-Verhältnis  $C/N$  gemessen.

## 10 Beispiel 2

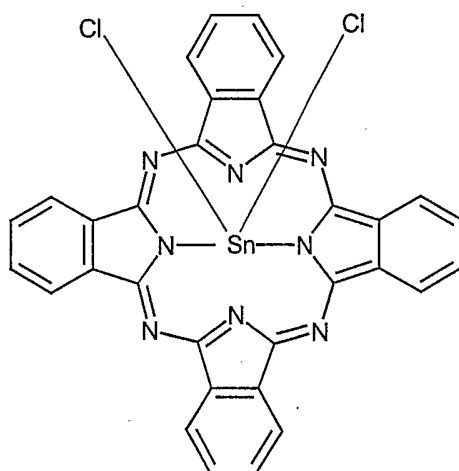


Es wurde analog zu Beispiel 1 auf eine Disk mit gleicher Dicke und Groove-Struktur eine  $45 \text{ nm}$  dicke Schicht des Farbstoffs Dichlor-Germanium-phthalocyanin aufgedampft. Mit demselben optischen Aufbau und derselben Schreibstrategie (Schreibleistung  $P_w = 13 \text{ mW}$ , Leseleistung  $P_r = 0,44 \text{ mW}$ ) wurde bei einer Lineargeschwindigkeit von  $V = 4,19 \text{ m/s}$  ein Signal-Rausch-Verhältnis  $C/N = 46 \text{ dB}$  gemessen.

20

Analog der Vorgehensweise der Beispiele 1 und 2 wurden auch die Phthalocyanine der nachfolgenden Beispiele eingesetzt und zeigten vergleichbare Eigenschaften.

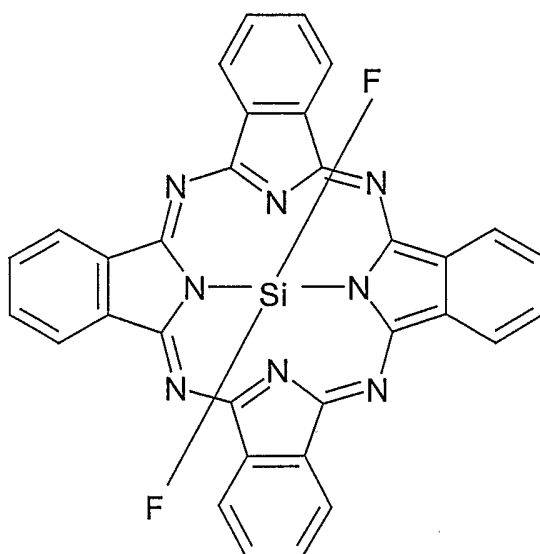
### Beispiel 3



Es wurde analog zu Beispiel 1 auf eine Disk mit gleicher Dicke und Groove-  
Struktur eine 50 nm dicke Schicht des Farbstoffs Dichlor-Zinn-phthalocyanin auf-  
gedampft. Mit demselben optischen Aufbau und derselben Schreibstrategie  
(Schreibleistung  $P_w = 13 \text{ mW}$ , Leseleistung  $P_r = 0,44 \text{ mW}$ ) wurde bei einer  
Lineargeschwindigkeit von  $V = 4,19 \text{ m/s}$  ein Signal-Rausch-Verhältnis  $C/N = 40 \text{ dB}$   
gemessen.

10

### Beispiel 4



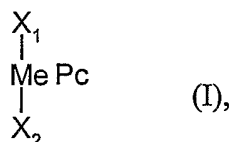
Es wurde analog zu Beispiel 1 auf eine Disk mit gleicher Dicke und Groove-Struktur eine 60 nm dicke Schicht des Farbstoffs Difluorsilicium-phthalocyanin aufgedampft. Mit demselben optischen Aufbau und derselben Schreibstrategie (Schreibleistung  $P_w = 13 \text{ mW}$ , Leseleistung  $P_r = 0,44 \text{ mW}$ ) wurde bei einer Linear-  
5 geschwindigkeit von  $V = 4,19 \text{ m/s}$  ein Signal-Rausch-Verhältnis  $C/N = 43 \text{ dB}$  gemessen.

**Beispiel 5 (Herstellung einer Tablette):**

- 10 170 mg des Dichlor-silicium-phthalocyanin ( $\text{SiCl}_2\text{Pc}$ ) (Formel siehe Beispiels 1) wurden in einer sog. KBr-Presse, wie sie typischerweise zur Herstellung von Kaliumbromidpresslingen für die IR-Spektroskopie benutzt wird, mit 10 bar zu einer Tablette gepresst. Der Durchmesser betrug 1.2 mm, die Dicke betrug 0.7 - 0.8 mm.
- 15 In gleicher Weise konnten die Phthalocyanine der Formeln (Ib), (Ic) und (Id) zu Tabletten verarbeitet werden.

Patentansprüche

1. Optischer Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes  
 5 Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckung aufgebracht sind, der mit blauem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge von 360 - 460 nm, insbesondere  
 10 380 - 420 nm ganz besonders bevorzugt 390 - 410 nm oder mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge von 760 - 830 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als  
 15 lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Phthalocyanin der Formel (I) verwendet wird



worin

20

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

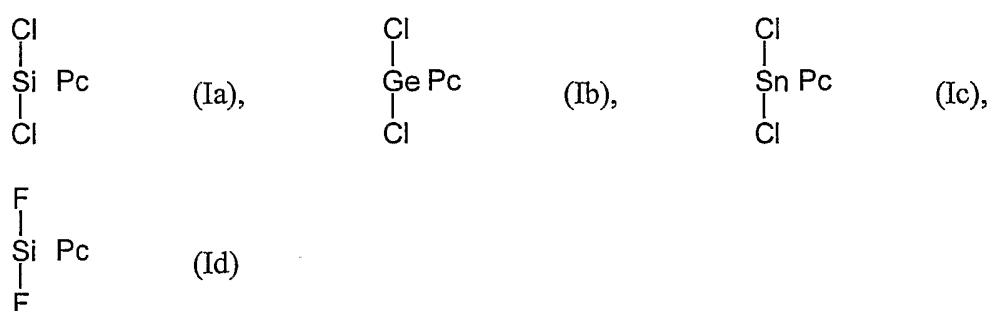
Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

25

X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

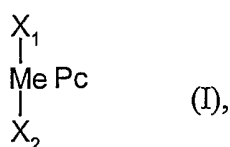
2. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste  $X_1$  und  $X_2$  der Formel I jeweils für Chlor stehen.

3. Optischer Datenspeicher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtabsorbierende Verbindung wenigstens einem Phthalocyanin der Formel (Ia), (Ib), (Ic) und (Id)



entspricht.

4. Verwendung von Phthalocyaninen der Formel (I)



worin

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

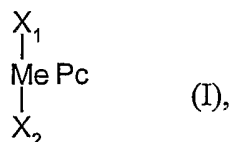
$X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen,

- 20 -

als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht optischer Speichermedien.

# 5. Verwendung von Phthalocyaninen

5



worin

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

10

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

15

X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen,

zur Herstellung von optischen Speichermedien.

20

6. Verwendung gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Phthalocyanine einen Gehalt von mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 98 Gew.-% des Phthalocyanins der Formel (I), bezogen auf eingesetztes Material besitzen.

25

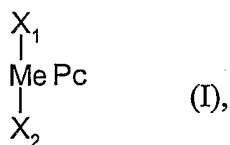
7. Partikuläre Feststoffpräparation einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,5 µm bis 10 µm aufweisen.

8. Präparationen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Präparationen enthalten

- 21 -

80 - 100 Gew.%, bevorzugt 95 - 100 % Phthalocyanin,  
 0,1 - 1,0 Gew.%, bevorzugt 0,1 - 0,5 Gew.%, Restfeuchte,  
 0 - 10 Gew.%, anorganische Salze,  
 0 - 10 Gew.%, bevorzugt 0 - 5 Gew.%, weitere Zusätze wie beispielsweise  
 5 Dispergiermittel, Tenside und / oder Netzmittel,  
 wobei die Prozentangaben jeweils auf die Präparation bezogen sind und,  
 wobei die Summe der genannten Anteile 100 % ergibt.

9. Feste Formkörper wie Tabletten, Stangen usw. enthaltend ein Phthalocyanin  
 10 der Formel (I),



worin

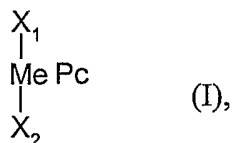
Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge  
 15 und Sn steht,

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

20  $X_1$  und  $X_2$  unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor,  
 Chlor oder Brom stehen,

vorzugsweise in einer Menge von mehr als 90 Gew.-%, insbesondere mehr als  
 95 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 98 Gew.-%, bezogen auf den Formkörper.

- 25 10. Dispersionen, vorzugsweise wässrige Dispersionen, enthaltend einen  
 Metallkomplex der Formel (I),



worin

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

5

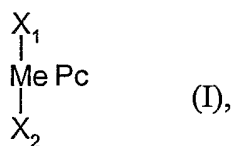
Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen,

10

vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion.

11. Verfahren zum Beschichten von Substraten mit den Phthalocyaninen der Formel (I)



15

worin

Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

20

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

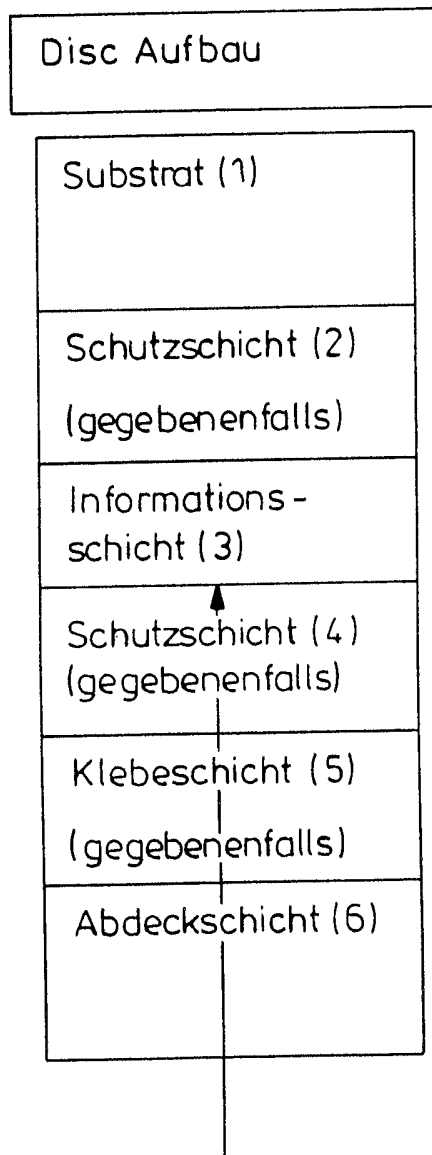
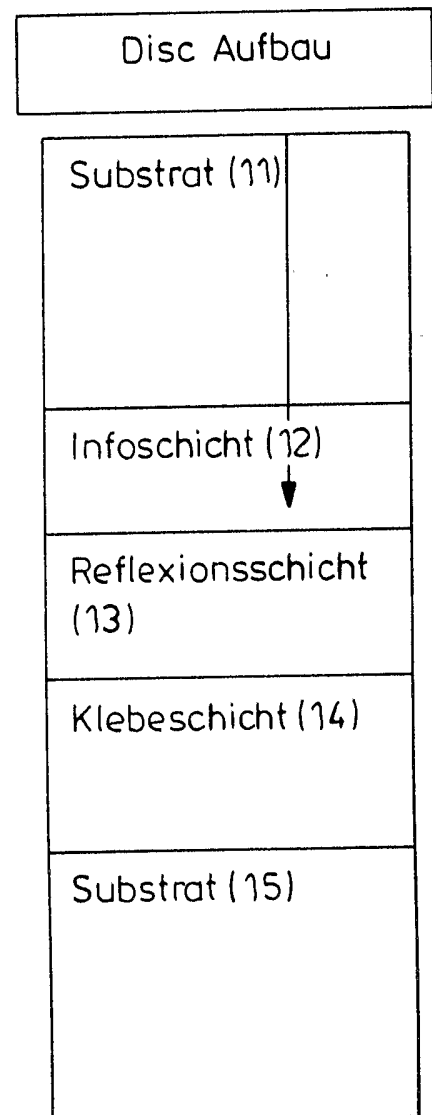
X<sub>1</sub> und X<sub>2</sub> unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

25

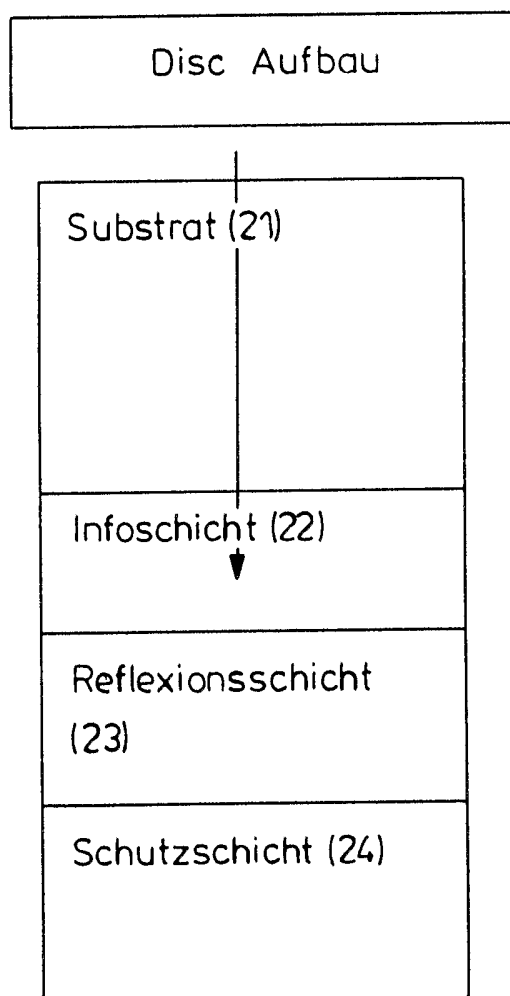
12. Mit blauem Licht, insbesondere Laserlicht besonders bevorzugt Laserlicht mit einer Wellenlänge von 360 - 460 nm beschriebene optische Datenträger nach Anspruch 1.



- 1 / 2 -

**Fig. 1****Fig. 2**

- 2 / 2 -

**Fig. 3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09240

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G11B7/24 C09B47/04 C09B47/08 C09B67/00

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 G11B C07D C01B C09B G03G

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, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 June 1999 (1999-06-30) & JP 11 058953 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 2 March 1999 (1999-03-02) abstract	1,4,5, 11,12
A	EP 0 418 611 A (HITACHI LTD) 27 March 1991 (1991-03-27) page 3, line 13 - line 33; figure 8 page 4, line 1 - line 30; claims 1,4; example 13 --- -/--	1-3,11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining 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

\*T\* 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

29 November 2002

Date of mailing of the international search report

11/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/09240

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 575 816 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ;YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 29 December 1993 (1993-12-29) page 8, line 30 - line 41 page 22, line 41 -page 23, line 24; example 23 ----	1-5
X	US 5 281 616 A (DIXON DABNEY W ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25) column 5, line 28 - line 51 column 10, line 53 - line 59 column 11, line 12 - line 53 ----	9
X	US 5 622 801 A (NUKADA HIDEMI ET AL) 22 April 1997 (1997-04-22) column 11, line 29 -column 12, line 67 column 16, line 9 - line 30 ----	10
A	US 4 917 989 A (ALBERT BERNHARD ET AL) 17 April 1990 (1990-04-17) column 4, line 59 -column 5, line 5 X column 6, line 30 - line 55 examples P1,P2; table 2 ----	1-5  11
X	US 3 094 536 A (JOYNER RALPH D ET AL) 18 June 1963 (1963-06-18) column 2, line 40 - line 72; example II ----	11
A	DE 197 51 448 A (BAYER AG) 27 May 1999 (1999-05-27) page 2, line 3 - line 26 page 2, line 60 -page 3, line 4 page 3, line 18 -page 4, line 51 page 5, line 13 - line 61 -----	7,8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09240

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11058953	A	02-03-1999	NONE	
EP 0418611	A	27-03-1991	JP 2816229 B2	27-10-1998
			JP 4008584 A	13-01-1992
			JP 3173686 A	26-07-1991
			DE 69029304 D1	16-01-1997
			EP 0418611 A2	27-03-1991
			US 5561659 A	01-10-1996
			US 5281512 A	25-01-1994
			DE 69029304 T2	03-04-1997
			JP 2585459 B2	26-02-1997
			JP 3173687 A	26-07-1991
EP 0575816	A	29-12-1993	CA 2098125 A1	13-12-1993
			DE 69326503 D1	28-10-1999
			DE 69326503 T2	27-04-2000
			EP 0575816 A1	29-12-1993
			JP 6279697 A	04-10-1994
			US 5446142 A	29-08-1995
US 5281616	A	25-01-1994	US 5192788 A	09-03-1993
			US 5109016 A	28-04-1992
			AU 3830689 A	12-12-1989
			NZ 229246 A	25-06-1991
			WO 8911277 A2	30-11-1989
US 5622801	A	22-04-1997	JP 3218770 B2	15-10-2001
			JP 6214415 A	05-08-1994
			US 5856471 A	05-01-1999
US 4917989	A	17-04-1990	DE 3716734 A1	01-12-1988
			DE 3880005 D1	13-05-1993
			EP 0291848 A2	23-11-1988
			JP 63304442 A	12-12-1988
US 3094536	A	18-06-1963	NONE	
DE 19751448	A	27-05-1999	DE 19751448 A1	27-05-1999
			AU 1561399 A	15-06-1999
			CA 2310461 A1	03-06-1999
			WO 9927024 A1	03-06-1999
			EP 1030895 A1	30-08-2000
			JP 2001524572 T	04-12-2001

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09240

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 G11B7/24 C09B47/04 C09B47/08 C09B67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 G11B C07D C01B C09B G03G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30. Juni 1999 (1999-06-30) & JP 11 058953 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 2. März 1999 (1999-03-02) Zusammenfassung	1,4,5, 11,12
A	EP 0 418 611 A (HITACHI LTD) 27. März 1991 (1991-03-27) Seite 3, Zeile 13 - Zeile 33; Abbildung 8 Seite 4, Zeile 1 - Zeile 30; Ansprüche 1,4; Beispiel 13	1-3,11
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. November 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/12/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lindner, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/09240

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 575 816 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ;YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 29. Dezember 1993 (1993-12-29) Seite 8, Zeile 30 - Zeile 41 Seite 22, Zeile 41 -Seite 23, Zeile 24; Beispiel 23 ----	1-5
X	US 5 281 616 A (DIXON DABNEY W ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25) Spalte 5, Zeile 28 - Zeile 51 Spalte 10, Zeile 53 - Zeile 59 Spalte 11, Zeile 12 - Zeile 53 ----	9
X	US 5 622 801 A (NUKADA HIDEMI ET AL) 22. April 1997 (1997-04-22) Spalte 11, Zeile 29 -Spalte 12, Zeile 67 Spalte 16, Zeile 9 - Zeile 30 ----	10
A	US 4 917 989 A (ALBERT BERNHARD ET AL) 17. April 1990 (1990-04-17) Spalte 4, Zeile 59 -Spalte 5, Zeile 5	1-5
X	Spalte 6, Zeile 30 - Zeile 55 Beispiele P1,P2; Tabelle 2 ----	11
X	US 3 094 536 A (JOYNER RALPH D ET AL) 18. Juni 1963 (1963-06-18) Spalte 2, Zeile 40 - Zeile 72; Beispiel II ----	11
A	DE 197 51 448 A (BAYER AG) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 26 Seite 2, Zeile 60 -Seite 3, Zeile 4 Seite 3, Zeile 18 -Seite 4, Zeile 51 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 61 -----	7,8

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11058953 A	02-03-1999	KEINE	
EP 0418611 A	27-03-1991	JP 2816229 B2	27-10-1998
		JP 4008584 A	13-01-1992
		JP 3173686 A	26-07-1991
		DE 69029304 D1	16-01-1997
		EP 0418611 A2	27-03-1991
		US 5561659 A	01-10-1996
		US 5281512 A	25-01-1994
		DE 69029304 T2	03-04-1997
		JP 2585459 B2	26-02-1997
		JP 3173687 A	26-07-1991
EP 0575816 A	29-12-1993	CA 2098125 A1	13-12-1993
		DE 69326503 D1	28-10-1999
		DE 69326503 T2	27-04-2000
		EP 0575816 A1	29-12-1993
		JP 6279697 A	04-10-1994
		US 5446142 A	29-08-1995
US 5281616 A	25-01-1994	US 5192788 A	09-03-1993
		US 5109016 A	28-04-1992
		AU 3830689 A	12-12-1989
		NZ 229246 A	25-06-1991
		WO 8911277 A2	30-11-1989
US 5622801 A	22-04-1997	JP 3218770 B2	15-10-2001
		JP 6214415 A	05-08-1994
		US 5856471 A	05-01-1999
US 4917989 A	17-04-1990	DE 3716734 A1	01-12-1988
		DE 3880005 D1	13-05-1993
		EP 0291848 A2	23-11-1988
		JP 63304442 A	12-12-1988
US 3094536 A	18-06-1963	KEINE	
DE 19751448 A	27-05-1999	DE 19751448 A1	27-05-1999
		AU 1561399 A	15-06-1999
		CA 2310461 A1	03-06-1999
		WO 9927024 A1	03-06-1999
		EP 1030895 A1	30-08-2000
		JP 2001524572 T	04-12-2001