

(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2005-500923
(P2005-500923A)

(43) 公表日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int.Cl.⁷
B 4 1 M 5/26
G 1 1 B 7/24

F I
B 4 1 M 5/26 Y
G 1 1 B 7/24 5 1 6

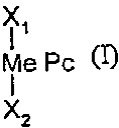
テーマコード (参考)
2 H 1 1 1
5 D O 2 9

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)			
(21) 出願番号	特願2003-522922 (P2003-522922)	(71) 出願人	503402769
(86) (22) 出願日	平成14年8月19日 (2002.8.19)		バイエル ケミカルズ アクチエンゲゼル
(85) 翻訳文提出日	平成16年2月23日 (2004.2.23)		シャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009240		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
(87) 国際公開番号	W02003/019548		(番地なし)
(87) 国際公開日	平成15年3月6日 (2003.3.6)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	101 40 165.5		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成13年8月22日 (2001.8.22)	(74) 代理人	100094798
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 山崎 利臣
(31) 優先権主張番号	01123810.2	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成13年10月4日 (2001.10.4)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114890
(31) 優先権主張番号	01130527.3		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(32) 優先日	平成13年12月21日 (2001.12.21)		ンハルト
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		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フタロシアニン色素を含有する光学データ記録媒体

(57) 【要約】

有利に透明な、場合により既に1つ又は複数の反射層で被覆された基板を有し、この基板の表面上に光により書き込み可能な情報層、場合により1つ又は複数の反射層及び場合により保護層又は他の基板又はカバー層が設けられていて、青色光、有利にレーザー光又は赤外光、有利にレーザー光で書き込み及び読み出すことができ、前記の情報層は吸光性化合物及び場合により結合剤を含有する光学データ記録媒体において、吸光性化合物として式 (I) の少なくとも1種のフタロシアニンを使用し、その際、Meは、Si、Ge及びSnのグループからなる二価の軸方向に置換された金属原子を表し、Pcは非置換のフタロシアニンを表し、X₁ 及びX₂ は相互に無関係に、ハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す。



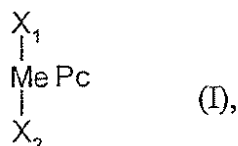
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学データ記録媒体であって、有利に透明な、場合により既に 1 つ又は複数の反射層で被覆された基板を有し、この基板の表面上に光により書き込み可能な情報層、場合により 1 つ又は複数の反射層及び場合により保護層又は他の基板又はカバー層が設けられていて、青色光、有利にレーザー光、特に有利に 360 ~ 460 nm、殊に 380 ~ 420 nm、特に有利に 390 ~ 410 nm の波長を有する光、又は赤外光、有利にレーザー光、特に有利に 760 ~ 830 nm の波長を有する光で書き込み及び読み出すことができ、前記の情報層は吸光性化合物及び場合により結合剤を含有する光学データ記録媒体において、吸光性化合物として式 (I)

10

【化 1】



[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

20

Pc は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X₁ 及び X₂ は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す]

の少なくとも 1 種のフタロシアニンを使用することを特徴とする光学データ記録媒体。

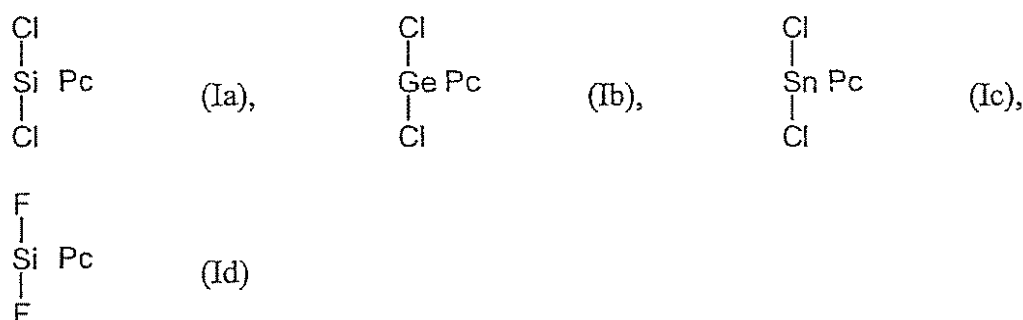
【請求項 2】

式 I の基 X₁ 及び X₂ はそれぞれ塩素を表すことを特徴とする、請求項 1 記載の光学データ記録媒体。

【請求項 3】

吸光性化合物が式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 及び (Id)

【化 2】



30

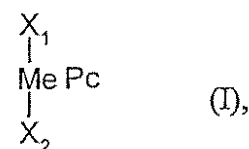
の少なくとも 1 種のフタロシアニンであることを特徴とする、請求項 1 記載の光学データ記録媒体。

40

【請求項 4】

式 (I)

【化 3】



[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原

50

子を表し、

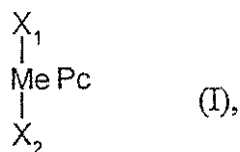
P c は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X₁ 及び X₂ は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す]
のフタロシアニンの光学データ記録媒体の情報層中の吸光性化合物としての使用。

【請求項 5】

式

【化 4】



10

[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

P c は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X₁ 及び X₂ は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す] のフタロシアニンの光学記録媒体の製造のための使用。

【請求項 6】

使用されるフタロシアニンは、使用される材料に対して、90 質量%より多い、特に 95 質量%より多い、特に有利に 98 質量%より多い含有量の式 (I) のフタロシアニンを有することを特徴とする、請求項 5 又は 6 記載の使用。 20

【請求項 7】

粒子が 0.5 μm ~ 10 mm の平均粒度を有することを特徴とする、式 (I) の化合物の粒子状の固体調製物。

【請求項 8】

調製物は、

フタロシアニン 80 ~ 100 質量%、有利に 95 ~ 100 %、

残留水分 0.1 ~ 1.0 質量%、有利に 0.1 ~ 0.5 質量%、

無機塩 0 ~ 10 質量%、

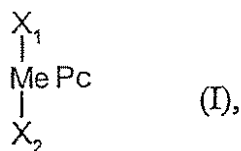
30

他の添加剤、例えば分散剤、界面活性剤及び / 又は湿潤剤 0 ~ 10 質量%、有利に 0 ~ 5 質量%を含有し、その際、このパーセント数値はそれぞれ調製物に対するものであり、前記の割合の合計は 100 % となることを特徴とする、請求項 7 記載の調製物。

【請求項 9】

式 (I)

【化 5】



40

[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

P c は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

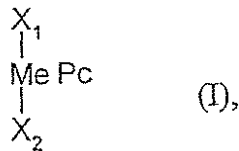
X₁ 及び X₂ は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す] のフタロシアニンを、有利に、成形体に対して 90 質量%よりも多い、特に 95 質量%よりも多い、有利に 98 質量%よりも多い量で含有する、タブレット、ロッド等のような固体成形体。

【請求項 10】

式 (I)

50

【化 6】



[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

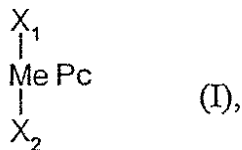
Pc は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X_1 及び X_2 は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す] の金属錯体を、有利に、分散液に対して、10 ~ 90 質量 % の量で含有する、分散液、有利に水性分散液。

【請求項 11】

式 (I)

【化 7】



[式中、

Me は、Si、Ge 及び Sn のグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

Pc は、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X_1 及び X_2 は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す] のフタロシアニンで基板を被覆する方法。

【請求項 12】

青色光、特にレーザー光、特に有利に 360 ~ 460 nm の波長のレーザー光を用いて書き込む、請求項 1 記載の光学データ記録媒体。

【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少なくとも 1 種のフタロシアニン色素を含有するライトワンス型光学データ記録媒体、並びにその製造方法、並びにポリマー基板、特にポリカーボネート上へのスピンコーティング、蒸着又はスパッタによる前記の色素の適用に関する。

【0002】

特別な吸光性物質もしくはこの混合物を使用したライトワンス型光学データ記録媒体は、青色レーザーダイオード、特に GaN 又は SHG レーザーダイオード (360 ~ 460 nm) を用いて作業する高密度で書き込み可能な光学データ記録において使用するために、及び / 又は赤色 (635 ~ 660 nm) もしくは赤外線 (780 ~ 830 nm) レーザーダイオードを用いて作業する DVD - R もしくは CD - R ディスクにおいて使用するために特に適している。

【0003】

ライトワンス型コンパクトディスク (CD - R、780 nm) は、最近では著しい量的成長を遂げていて、技術的に確立されたシステムである。

【0004】

最近になって、次世代の光学データ記録の DVD は市場に導入されている。短波長レーザー放射線 (635 ~ 660 nm) 並びに高い開口数 NA を使用することにより、記憶密度

10

20

30

40

50

は高めることができる。このライトワンス型フォーマットは、この場合、DVD-Rである。

【0005】

現在、高いレーザー出力を有する青色レーザーダイオード（GaNベース、JP-A-08 1911 71又は第2高調波発生(Second Harmonic Generation) SHG、JP-A-09 050 629）（360nm～460nm）を利用する光学データ記録フォーマットが開発されている。従って、書き込み可能な光学データ記録はこの世代でも使用される。この書き込み可能な記録密度は、情報面でのレーザースポットの焦点合わせに依存する。この場合、このスポットサイズはレーザー波長/NAで測られる。NAは使用した対物レンズの開口数である。できる限り高い記録密度を達成するために、できる限り小さな波長を使用するようにしなければならない。現在では半導体レーザーダイオードに基づき390nmが可能である。

10

【0006】

特許文献では、色素をベースとして書き込み可能な光学データ記録が記載されていて、この光学データ記録はCD-R及びDVD-Rシステムにも同様に適している（JP-A 11 04 3 481及びJP-A 10 181 206）。この場合、読み取り信号の高い反射及び高い変調高さ、並びに書き込み時の十分な感度について、CD-RのIR波長780nmが色素の吸収ピークの短波長側部の脚部にあり、DVD-Rの赤色波長635nmもしくは650nmが色素の吸収ピークの短波長側部の脚部にあることを実際に使用する（EP-A 519 395及びWO-A 00/09522参照）。この構想は、JP-A 02557335, JP-A 10058828, JP-A 06336086, JP-A 0 2 865 955, WO-A 09 917 284及びUS-A 5 266 699では、短波長側の作業波長は450nmの領域に拡張され、かつ吸収ピークの長波長側では赤色及びIR領域に拡張されている。

20

【0007】

上記の光学特性の他に、書き込み又は読み出し時の雑音信号をできる限り小さく保つために、吸光性有機物質からなる書き込み可能な情報層はできる限り非晶質の形態を示さなければならない。このため、物質を溶液からスピンコーティングにより、スパッタ又は蒸着により及び/又は昇華により適用する場合、次に真空中で金属層又は誘電層で被覆する際に吸光性物質の結晶化を抑制するのが特に有利である。

【0008】

吸光性物質からなる非晶質層は、有利に高い熱形状安定性を示すのが有利である、そうでないと吸光性情報層上にスパッタ又は蒸着によって設けられる有機又は無機材料からなる他の層は拡散によって不明瞭な界面が形成されてしまい、それにより反射に不利な影響を及ぼしてしまうためである。さらに、低すぎる熱形状安定性を示す吸光性物質は、ポリマーのキャリアに対する境界面でそのキャリア内へ拡散し、またも反射に不利な影響を及ぼしかねない。

30

【0009】

吸光性物質の高すぎる蒸気圧は、前記した他の層を高真空中でスパッタもしくは蒸着する際に昇華し、それにより所望の層厚が減少してしまいかねない。これは、またも反射に不利に影響を及ぼす。

【0010】

従って、本発明の課題は、ライトワンス型光学データ記録媒体の情報層中に使用するための高い要求、特に波長領域360～460で高密度で書き込み可能な光学データ記録フォーマットのための高い要求（例えば光安定性、適切な信号-雑音-比、基板材料上での損傷のない被着等）を満たす適当な化合物を提供することである。

40

【0011】

意外にも、特別なフタロシアニンの吸光性化合物が特に良好に前記の要求を満たすことができることを見出された。フタロシアニンは、レーザーにとって重要な波長領域360～460nm（いわゆるB帯又はソーレー帯）において強い吸収を示す。

【0012】

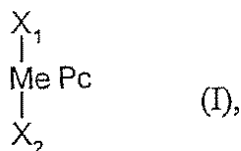
従って、本発明は、有利に透明な、場合により既に1つ又は複数の反射層で被覆された基

50

板を有し、この基板の表面上に光により書き込み可能な情報層、場合により１つ又は複数の反射層及び場合により保護層又は他の基板又はカバー層が設けられていて、青色光、有利にレーザー光、特に有利に３６０～４６０nm、殊に３８０～４２０nm、特に有利に３９０～４１０nmの波長を有する光、又は赤外光、有利にレーザー光、特に有利に７６０～８３０nmの波長を有する光で書き込み及び読み出すことができ、前記の情報層は吸光性化合物及び場合により結合剤を含有する光学データ記録媒体において、吸光性化合物として次の式（Ⅰ）の少なくとも１種のフタロシアニンを使用することを特徴とする光学データ記録媒体に関する。

【００１３】

【化１】



10

式中、

Meは、Si、Ge及びSnのグループから選択される二価の軸方向に置換された金属原子を表し、

Pcは、非置換のフタロシアニンを表し、かつ

X₁及びX₂は相互に無関係にハロゲン、特にフッ素、塩素又は臭素を表す。

20

【００１４】

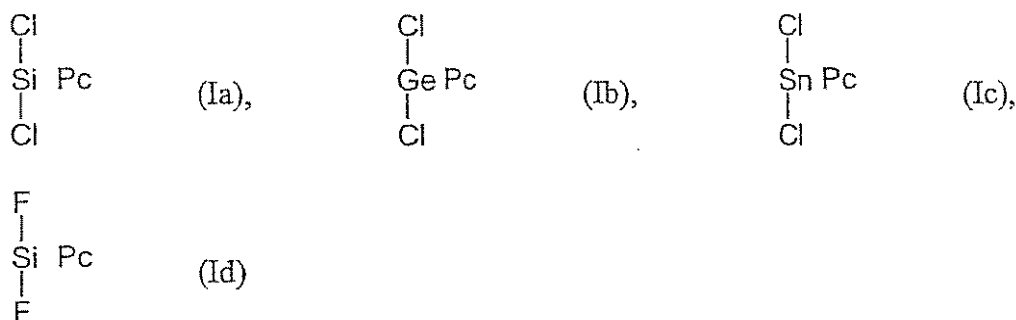
特に有利な実施態様の場合には、X₁及びX₂がそれぞれ塩素を表す式（Ⅰ）のフタロシアニンが使用される。

【００１５】

特に有利なのは、この場合に次の式（Ⅰa）、（Ⅰb）、（Ⅰc）及び（Ⅰd）のフタロシアニンである。

【００１６】

【化２】



30

【００１７】

本発明の場合に使用されるフタロシアニンは、例えばCarl W. Dirk et. al.著 J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 1539 - 1550から、導電性ポリマーの製造のための前駆体として公知であり、かつこの文献に記載されたように製造することができる。

40

【００１８】

これらは基本的に、例えば次の公知の方法によって製造できる：

- フタロジニトリル又はアミノ-イミノ-イソインドールから相応する金属ハロゲン化物の存在でコア合成する、

- 場合により、これを水と適当な溶剤、例えばピリジン中で反応させることにより、X₁ = X₂ = OHの式（Ⅰ）のフタロシアニンにする、

- 場合により、軸方向の置換基X₁ = X₂ = ハロゲン化物を相応する他のハロゲン化物に交換する、

50

- 場合により、軸方向の置換基 $X_1 = X_2 = OH$ を、 HX_1 / HX_2 との反応により相応するハロゲン化物に交換する。

【0019】

この吸光性化合物は熱により変化することができる。この熱による変化は有利に < 600 の温度で行われる。このような変化は、例えば吸光性化合物の発色中心の分解又は化学変化であることができる。

【0020】

前記の吸光性化合物は、書き込みしていない状態で光学データ記録媒体の十分に高い反射率を保証し、並びに有利に $360 \sim 460 \text{ nm}$ の範囲内の光の波長を有するフォーカスされた青色光、特にレーザー光で点状に照射した際に、情報層の熱的変性のために十分に高い吸収を保証する。データ記録媒体上での書き込まれた箇所と書き込まれていない箇所との間のコントラストは、振幅の反射率の変化によって実現され、並びに入射光の相は情報層の熱分解後に変化した光学特性によって実現される。

10

【0021】

つまり、有利にこの光学データ記録媒体は $360 \sim 460 \text{ nm}$ の波長のレーザー光で書き込み及び読み出しすることができる。

【0022】

この光学データ記録媒体は、同様に赤外光で、特に $760 \sim 830 \text{ nm}$ の波長のレーザー光で書き込み及び読み出しすることができ、その際、有利にグループ間隔及びグループ形状は波長及び開口数に適合させる。

20

【0023】

本発明は、更に、光学記録媒体の情報層中での式 (I) のフタロシアニンの吸光性化合物としての使用に関する。

【0024】

同様に、本発明は、光学記録媒体の製造のための式 (I) のフタロシアニンの使用に関する。このフタロシアニンは情報層中で吸光性化合物として使用するのが有利である。

【0025】

これを使用する場合に特に有利に使用されるフタロシアニンは、使用する材料に対して、90質量%より多い、特に95質量%より多い、特に有利に98質量%より多い含有量の式 (I) のフタロシアニンを有する。

30

【0026】

X線回折図における程度で測定して2 (シータ) で次の最大反射率を示す式 (Ia) のフタロシアニンを使用するのが特に有利である。

【0027】

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, 33.2, 33.8, 34.8, 35.9, 36.7

同様に、X線回折図における程度で測定して2 (シータ) で次の最大反射率を示す式 (Ib) のフタロシアニンを使用するのが特に有利である。

【0028】

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

40

同様に、X線回折図における程度で測定して2 (シータ) で次の最大反射率を示す式 (Ic) のフタロシアニンを使用するのが特に有利である。

【0029】

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

このX線回折図は、粉末回折計Siemens D 5000を用いて、Cu - K α - 放射線の波長での

50

反射においてプロットされた。

【0030】

本発明は、更に、粒子が $0.5\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ の平均粒度を有することを特徴とする、式(I)の化合物の粒子状の固体調製物にも関する。

【0031】

粒子状の固体調製物の特に有利な実施態様の場合には、 $0.5 \sim 20\mu\text{m}$ 、特に $1 \sim 10\mu\text{m}$ の平均粒度を有するもの(以後微細粒粉末と称する)が有利である。このような微細粒粉末は例えば粉碎により製造することができる。

【0032】

同様に、 $50 \sim 300\mu\text{m}$ の平均粒度を有する粒子状の固体調製物(以後微結晶の形態とする)が有利である。 10

【0033】

更に有利な粒子状の固体調製物は、 $50\mu\text{m} \sim 10\text{mm}$ 、有利に $100\mu\text{m} \sim 800\mu\text{m}$ の平均粒度を有するようなものであり、これは一次粒子の凝集体又は集合体として粒子状の成形体を形成する。このような成形体は、例えば液滴状、ラズベリー状、鱗状又は棒状の形状を有することができ、これを以後顆粒と称する。

【0034】

微結晶の形態の粒度は、例えば合成パラメーターによって調節することができる。例えば急速な加熱により、例えば $30 \sim 60$ 分の範囲内で、成分(相応する溶剤中でのフタロジニトリルもしくはアミノ-イミノ-イソインドール及び相応する金属ハロゲン化物)の混合物を、反応温度、例えば $160 \sim 220$ に加熱することにより、有利に微細粒の形状が形成される。金属ハロゲン化物を、反応温度で、例えば $160 \sim 190$ で初めて反応混合物(相応する溶剤中でのフタロジニトリルもしくはアミノ-イミノ-イソインドールが装入されている)に添加する場合にも同様の結果が達成される。例えば緩慢な加熱により、例えば $65 \sim 250$ 分の範囲内で、成分の混合物を反応温度、例えば $160 \sim 220$ に加熱することにより、有利に粗大粒の形状が形成される。 20

【0035】

本発明による粒子状の固体調製物は、有利に
フタロシアニン $80 \sim 100$ 質量%、有利に $95 \sim 100$ %、
残留水分 $0.1 \sim 1.0$ 質量%、有利に $0.1 \sim 0.5$ 質量%、
無機塩 $0 \sim 10$ 質量%、
他の添加剤、例えば分散剤、界面活性剤及び/又は湿潤剤 $0 \sim 10$ 質量%、有利に $0 \sim 5$ 質量%を含有し、その際、このパーセント数値はそれぞれ調製物に対するものであり、前記の割合の合計は 100 %となる。 30

【0036】

本発明による固体調製物は有利に粉塵が少なく、流動性でかつ良好な貯蔵安定性を特徴とする。

【0037】

顆粒の製造は、多様な方法、例えば噴霧乾燥造粒、流動層-噴霧造粒、流動層-構造造粒又は粉末-流動層-凝集で行うことができる。 40

【0038】

噴霧乾燥による造粒が有利であり、この場合に噴霧機構として特に回転ディスク並びに1成分又は2成分ノズルを挙げることができる。有利に $20 \sim 80\text{bar}$ の供給圧で運転される1成分ノズル、特に旋回室ノズルが有利である。

【0039】

噴霧乾燥の場合の入口温度及び出口温度は、所望の残留水分、安全技術的対策並びに経済的観点に依存する。この入口温度は有利に $120 \sim 200$ 、特に $140 \sim 180$ であり、出口温度は有利に $40 \sim 80$ である。

【0040】

顆粒を製造する場合に、一般に色素-吸引濾過ケーキを、場合により助剤及び添加物と一 50

緒に攪拌容器中で強力に混合することにより行われる。懸濁液の結晶をミル中で、例えばパールミル中で粉碎して、微細粒の噴霧可能な懸濁液を得ることが有利である。

【0041】

有利な実施態様の場合には、色素 - 懸濁液は水性懸濁液である。この造粒は噴霧乾燥で行われる。

【0042】

本発明は、更に、式(I)のフタロシアニンを、成形体に対して有利に90質量%より多い、特に95質量%より多い、有利に98質量%より多い量で含有する固体成形体、例えばタブレット、ロッドなどに関する。この固体成形体の他の添加物は結合剤であることができる。有利に式(I)のフタロシアニンと結合剤との合計が95質量%より多く、有利に99質量%より多く補充される。

10

【0043】

このような成形体は、例えば式(I)のフタロシアニンを場合により結合剤の存在で、5 ~ 50 bar、有利に10 ~ 20 barの圧力でプレス成形することにより製造することができる。

【0044】

本発明は、同様に、式(I)の金属錯体を、有利に分散液に対して10 ~ 90質量%の量で含有する分散液、有利に水性分散液に関する。分散剤として例えば次のものが挙げられる：アクリレート、ウレタン又は長鎖ポリオキシエチレン化合物をベースとするポリマー分散剤。適当な製品は、例えば次のものである：Avecia社のSolsperse 32000又はSolsperse 38000。

20

【0045】

本発明は、更に式(I)のフタロシアニンを用いて基板を被覆する方法にも関する。この被覆はスピンコーティング、スパッタ又は真空蒸着により行うのが有利である。真空蒸着又はスパッタ、特に真空蒸着によって、特に式(Ia)、(Ib)、(Ic)及び(Id)のフタロシアニンが塗布される。

【0046】

スパッタ又は真空蒸着によるこの被覆のための出発材料は、式(I)のフタロシアニンの上記の全ての形態である、つまり微細粒の粉末、微結晶の形態又は顆粒、粒子状の固体調製物、固体成形体及び分散液である。後者の分散液は、フタロシアニンを微細粒で表面上に塗布するために用いられ、この表面からフタロシアニンはスパッタにより又は真空蒸着により基板上へ設置することができる。

30

【0047】

この手法のために、フタロシアニンの純度は、有利に50%より高く、特に有利に80%より高く、更に特に有利に90%より高く、殊に95%もしくは98%より高い。

【0048】

このフタロシアニンは相互に混合できるか又は類似するスペクトル特性を示す他の色素と混合することができる。この情報層は、フタロシアニンの他に添加物、例えば結合剤、湿潤剤、安定剤、希釈剤及び増感剤並びに他の成分を含有することができる。

【0049】

本発明は、更に、光学記録媒体の製造のために、色素を低いバックグラウンド圧で加熱することにより蒸発させ、基板上に堆積できることを特徴とする、基板上に吸光性化合物を蒸着する装置にも関する。このバックグラウンド圧は 10^{-1} Pa、有利に 10^{-3} Pa、特に有利に 10^{-4} Paである。色素の加熱は、有利に抵抗加熱又はマイクロ波加吸収により行う。

40

【0050】

本発明は、特に前記されているような光学データ記録媒体に関し、その際、式(I)の吸光性化合物は場合により上記の添加物と一緒に、光学的に非晶質の情報層を形成する。非晶質とは、光学顕微鏡により微結晶を観察することができず、X線を用いてブラッグ反射も観察されず、非晶質のハローだけが観察されることを意味する。

50

【 0 0 5 1 】

この光学データ記録は、情報層の他に他の層、例えば金属層、誘電層並びに保護層を有していることができる。金属層及び誘電層は、特に反射率の調整及び熱調整のために用いられる。金属はレーザー波長に応じて金、銀、アルミニウム、合金等である。誘電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、例えば光硬化性の塗料、接着層及び保護シートである。

【 0 0 5 2 】

この接着層は感圧性であることができる。

【 0 0 5 3 】

感圧接着層は主にアクリル接着剤からなる。特許JP-A 11-273147に開示されたNitto Denko DA-8320又はDA-8310は、例えばこの目的のために使用することができる。

【 0 0 5 4 】

この光学データ記録媒体は例えば次の層構造を示す(図1参照)：透明な基板(1)、場合による保護層(2)、情報層(3)、場合による保護層(4)、場合による接着層(5)、カバー層(6)。

【 0 0 5 5 】

次の光学データ記録媒体の構造が有利である：

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に光で書き込み可能な少なくとも1つの情報層(3)(これは光で、有利にレーザー光で書き込むことができる)、場合による保護層(4)、場合による接着層(5)、及び透明なカバー層(6)が設けられている。

【 0 0 5 6 】

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に保護層(2)、少なくとも1つの光、有利にレーザー光で書き込み可能な情報層(3)、場合による接着層(5)、及び透明なカバー層(6)が設けられている。

【 0 0 5 7 】

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に保護層(2)、少なくとも1つの、光、有利にレーザー光で書き込み可能な情報層(3)、場合による保護層(4)、場合による接着層(5)、及び透明なカバー層(6)が設けられている。

【 0 0 5 8 】

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に、少なくとも1つの、光、有利にレーザー光で書き込み可能な情報層(3)、場合による接着層(5)、及び透明なカバー層(6)が設けられている。

【 0 0 5 9 】

また、光学データ記録媒体は例えば次の構造を有する(図2参照)：有利に透明な基板(11)、情報層(12)、場合による反射層(13)、場合による接着層(14)、他の有利な透明な基板(15)。

【 0 0 6 0 】

また、光学データ記録媒体は例えば次の構造を有する(図3)：有利に透明な基板(21)、情報層(22)、場合による反射層(23)、保護層(24)。

【 0 0 6 1 】

他には次の光学データ記録媒体の構造がある：

・ 複数の情報層を有し、これらは有利に適当な層によって隔てられている。この場合に、分離層として光硬化性塗料、接着層、誘電層又は反射層が特に有利である。

【 0 0 6 2 】

更に、本発明は青色光、特にレーザー光、特に有利に360～460nmの波長を有するレーザー光で書き込まれた本発明による光学データ記録媒体に関する。

【 0 0 6 3 】

次の実施例は本発明の対象を明確にする。

【 0 0 6 4 】

実施例

10

20

30

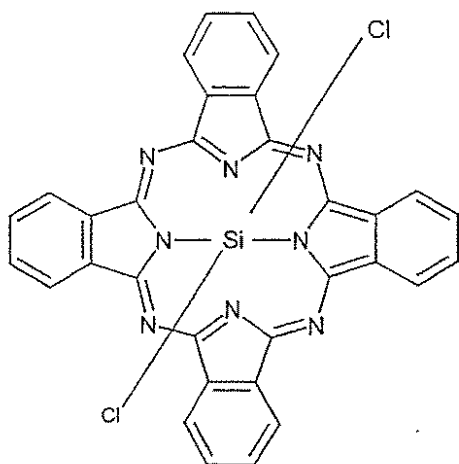
40

50

実施例 1

【 0 0 6 5 】

【 化 3 】



10

【 0 0 6 6 】

色素のジクロロ - ケイ素 - フタロシアニン (SiCl_2Pc) を高真空 (圧力 $p = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) で抵抗加熱したモリブデンボートから約 5 / s の速度でグループ付けしたポリカーボネート基板上に蒸着させた。この層厚は約 70 nm であった。予めグループ付けしたポリカーボネート基板は射出成形によりディスクとして製造した。ディスクの直径は 120 mm 、この厚さは 0.6 mm であった。射出成形法により設けられたグループ構造は約 $1 \mu\text{m}$ のトラック間隔を有し、グループ深さ及びグループ半値幅はこの場合に約 150 nm もしくは約 260 nm であった。情報記録キャリアとして色素層を備えたディスクに、 Ag 100 nm を蒸着した。引き続き、UV 硬化性アクリル塗料をスピンコーティングにより塗布し、UV ランプで硬化させた。このディスクは光学ベンチ上に構築された動的な書き込み試験構造を用いて試験し、この試験構造は直線偏光を作成するための GaN - ダイオードレーザ ($\lambda = 405 \text{ nm}$)、偏光に敏感なビームスプリッタ、 $\lambda/4$ 板及び可動に懸架した、開口数 $\text{NA} = 0.65$ の集光レンズ (アクチュエータレンズ) からなる。ディスクにより反射した光は、上記の偏光に敏感なビームスプリッタを用いてビーム路から取り出され、非点収差レンズを通して 4 クワドラント検出器上にフォーカスさせた。線速度 $V = 5.24 \text{ m / s}$ 及び書き込み出力 $P_w = 13 \text{ mW}$ の場合に、信号 - 雑音 - 比 $C/N = 25 \text{ dB}$ が測定された。この場合、この書き込み出力はパルス系列として調達し、この場合にディスクを上記の書き込み出力 P_w で $1 \mu\text{s}$ 間及び $P_r = 0.44 \text{ mW}$ の読み出し出力で $4 \mu\text{s}$ 間交互に照射した。このディスクをこのパルス系列で、このディスクがそれ自体 1 回転分回転するまで照射した。その後で、こうして作成したマーキングを $P_r = 0.44 \text{ mW}$ の読み出し出力で読み出し、上記の信号 - 雑音 - 比 C/N を測定した。

20

30

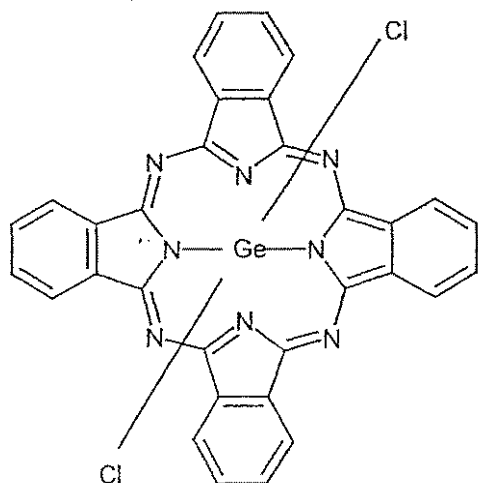
【 0 0 6 7 】

40

実施例 2

【 0 0 6 8 】

【 化 4 】



10

【 0 0 6 9 】

例 1 と同様に同じ厚さ及び同じグループ構造を有するディスク上に、色素のジクロロ - ゲルマニウム - フタロシアニンの 45 nm の厚さの層を蒸着した。同じ光学構造及び同じ書き込みストラテジー（書き込み出力 $P_w = 1.3 \text{ mW}$ 、読み出し出力 $P_r = 0.44 \text{ mW}$ ）で、線速度 $V = 4.19 \text{ m/s}$ で信号 - 雑音 - 比 $C/N = 46 \text{ dB}$ が測定された。

20

【 0 0 7 0 】

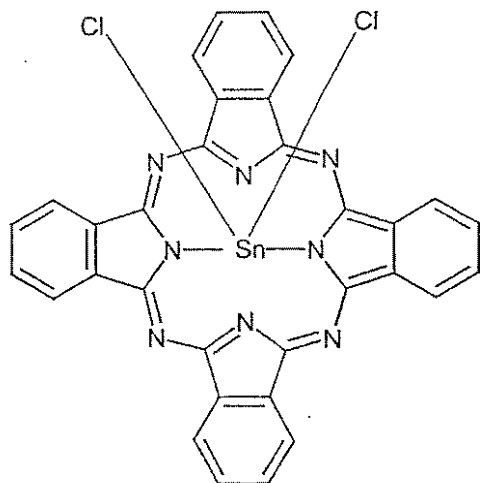
実施例 1 及び 2 の手順と同様に後続する実施例のフタロシアニンも使用し、同等の特性を示した。

【 0 0 7 1 】

実施例 3

【 0 0 7 2 】

【 化 5 】



30

40

【 0 0 7 3 】

例 1 と同様に同じ厚さ及び同じグループ構造を有するディスク上に、色素のジクロロ - スズ - フタロシアニンの 50 nm の厚さの層を蒸着した。同じ光学構造及び同じ書き込みストラテジー（書き込み出力 $P_w = 1.3 \text{ mW}$ 、読み出し出力 $P_r = 0.44 \text{ mW}$ ）で、線速度 $V = 4.19 \text{ m/s}$ で信号 - 雑音 - 比 $C/N = 40 \text{ dB}$ が測定された。

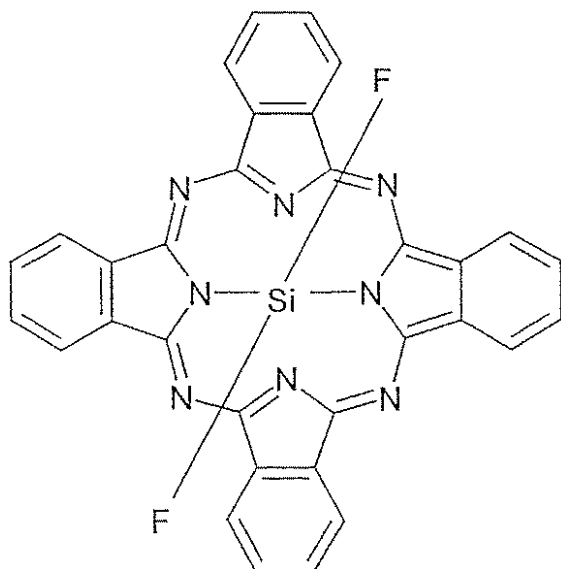
【 0 0 7 4 】

実施例 4

【 0 0 7 5 】

【 化 6 】

50



10

【0076】

例1と同様に同じ厚さ及び同じグループ構造を有するディスク上に、色素のジフルオロ - ケイ素 - フタロシアニンの60nmの厚さの層を蒸着した。同じ光学構造及び同じ書き込み戦略（書き込み出力 $P_w = 13 \text{ mW}$ 、読み出し出力 $P_r = 0.44 \text{ mW}$ ）で、線速度 $V = 4.19 \text{ m/s}$ で信号 - 雑音 - 比 $C/N = 43 \text{ dB}$ が測定された。

20

【0077】

実施例5（タブレットの製造）：

ジクロロ - ケイ素 - フタロシアニン（ SiCl_2Pc ）（実施例1の式を参照）170mgをいわゆるKBr - プレス（これは一般にIR - スペクトル分析用の臭化カリウムプレス成形品の製造のために利用される）中で10barでタブレットにプレス成形した。この直径は1.2mm、厚さは0.7~0.8mmであった。

【0078】

同様の方法で、式（Ib）、（Ic）及び（Id）のフタロシアニンをタブレットに加工した。

30

【図面の簡単な説明】

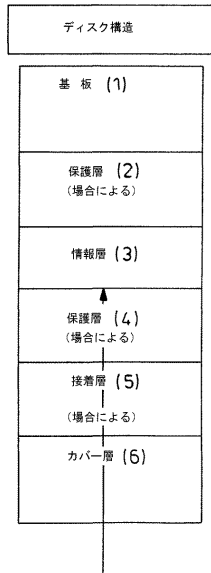
【0079】

【図1】光学データ記録媒体の構造を示す図

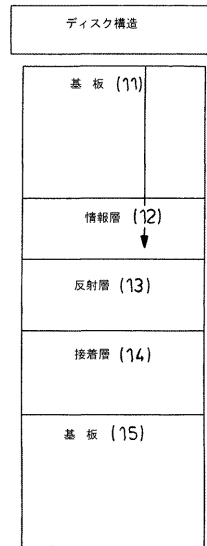
【図2】光学データ記録媒体の構造を示す図

【図3】光学データ記録媒体の構造を示す図

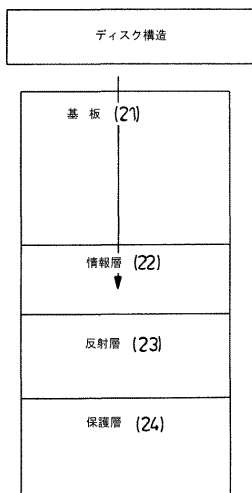
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【国際公開パンフレット】

(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: G11B 7/24,
C09B 47/04, 47/08, 47/00

(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
03005508.9 11. März 2002 (11.03.2002) JP
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]; Lin 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). SOMMERMAN, 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, GR, 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, MY, 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,
SI, 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 X₁ and X₂
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 Phtalocyanin 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 Phtalocyanin steht und X₁ und X₂ unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

WO 03/019548 A1

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, IL, IN, IS, JP, KF, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, 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, ARPO-Patent (GL, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), europäisches 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.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 1 -

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 λ / NA . NA ist

30

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 2 -

die numerische Apertur der verwendeten Objektivlinse. Zum Erhalt einer möglichst hohen Speicherdichte ist die Verwendung einer möglichst kleinen Wellenlänge λ 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 Empfindlichkeit beim Einschreiben von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die IR-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 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.

- 20 Neben den oben genannten optischen Eigenschaften muss die beschreibbare Informationsschicht aus lichtabsorbierenden organischen Substanzen eine möglichst amorphe 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 oder dielektrischen Schichten im Vakuum Kristallisation der lichtabsorbierenden Substanzen verhindert wird.

- 30 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

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 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 Reflexionsschichten 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

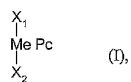
WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 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

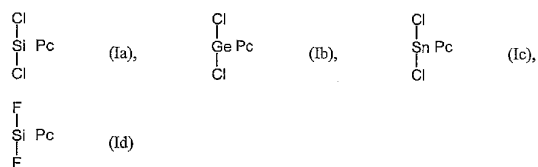
10 Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

15 X₁ und X₂ unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Phthalocyamine der Formel (I) verwendet, worin X₁ und X₂ jeweils für Chlor stehen.

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



25

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 5 -

- 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-isindol 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 $<600^\circ C$. 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-

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 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 2Θ (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

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 7 -

Ebenfalls besonders bevorzugt wird ein Phthalocyanin der Formel (Ib) mit folgenden Reflektivitätsmaxima bei 2Θ (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 2Θ (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_{α} -Strahlung erstellt.

20 Die Erfindung betrifft weiterhin eine partikuläre Feststoffpräparation einer Verbindung der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Teilchengröße von 0,5 μm bis 10 μm aufweisen.

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

Ebenfalls bevorzugt sind die partikulären Feststoffpräparationen mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 300 μm - im folgenden feinkristalline Form genannt.

30

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 8 -

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 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, 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, 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.

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, 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.

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

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 9 -

- 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
- 15 40 - 80°C.
- 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
- 20 Mühle, z.B. einer Perlmühle, so daß man eine feinteilige verdüsbare Suspension erhält.
- 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
- 30 Bindemittel sein. Vorzugsweise ergänzen sich die Summen von Phthalocyanin der

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 10 -

- 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
- 25 dazu, die Phthalocyanine feinteilig auf eine Oberfläche aufzubringen, von der aus sie 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%.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 11 -

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, Verdünnern 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.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 12 -

Drucksensitive Kleberschichten bestehen hauptsächlich aus Acryklebern. 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 Schutzschicht (4),
15 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 beschreibbare Informationsschicht (3),
20 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, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3),
25 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-

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 13 -

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

- Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf
- 5 (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).

- Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf
- 10 (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:

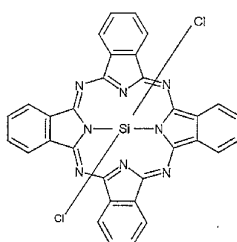
- 15 • mehrere Informationsschichten enthalten, die bevorzugt durch geeignete Schichten getrennt sind. Besonders bevorzugt als Trennschichten sind dabei photohärtbare Lacke, Kleberschichten, dielektrische Schichten oder Reflexionsschichten.
- 20 Die Erfindung betrifft weiterhin mit blauem Licht, insbesondere Laserlicht besonders bevorzugt Laserlicht mit einer Wellenlänge von 360 - 460 nm beschriebene erfindungsgemäße optische Datenträger.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 14 -

BeispieleBeispiel 1

5

Der Farbstoff Dichlor-Silicium-phthalocyanin (SiCl_2Pc) wurde im Hochvakuum (Druck $p \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$) aus einem resistiv geheizten Molybdän-Schiffchen mit einer Rate von ca. 5 Å/s auf ein pregrooved Polycarbonat-Substrat aufgedampft. Die Schichtdicke betrug etwa 70 nm . Das pregrooved Polycarbonat-Substrat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Der Durchmesser der Disk betrug 120 mm und ihre Dicke $0,6 \text{ mm}$. Die im Spritzgussprozess eingeprägte Groove-Struktur hatte einen Spurbstand von ca. $1 \mu\text{m}$, die Groove-Tiefe und Groove-Halbwertsbreite betrugen dabei ca. 150 nm bzw. ca. 260 nm . Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger wurde mit 100 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

10

15

20

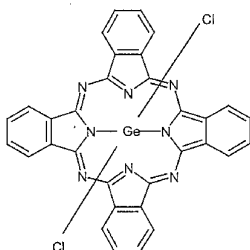
WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 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 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.

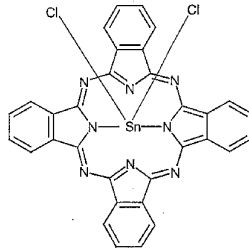
20

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

WO 03/019548

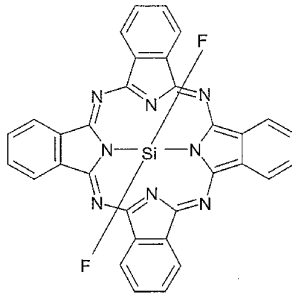
PCT/EP02/09240

- 16 -

Beispiel 3

Es wurde analog zu Beispiel 1 auf eine Disk mit gleicher Dicke und Groove-
 5 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

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 17 -

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 (SiCl_2Pc) (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.

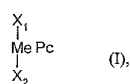
WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 18 -

Patentansprüche

1. Optischer 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 Abdeckung 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 - 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



worin

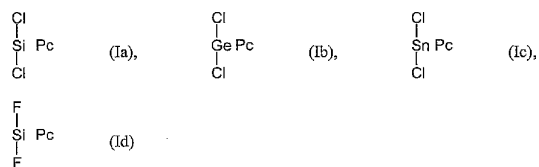
- 20 Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge und Sn steht,
- Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und
- 25 X₁ und X₂ unabhängig voneinander für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom stehen.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

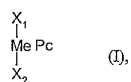
- 19 -

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,

WO 03/019548

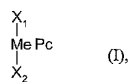
PCT/EP02/09240

- 20 -

als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht optischer Speichermedien.

5. Verwendung von Phthalocyaninen

5



worin

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

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

- 15 X₁ und X₂ 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

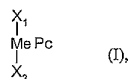
WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 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

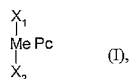
15 Me für ein zweifach axial substituiertes Metallatom aus der Gruppe Si, Ge
 und Sn steht,

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

20 X₁ und X₂ 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),



WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 22 -

worin

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

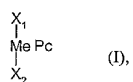
5

Pc für ein unsubstituiertes Phthalocyanin steht und

X₁ und X₂ 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

X₁ und X₂ 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.

WO 03/019548

PCT/EP02/09240

- 1 / 2 -

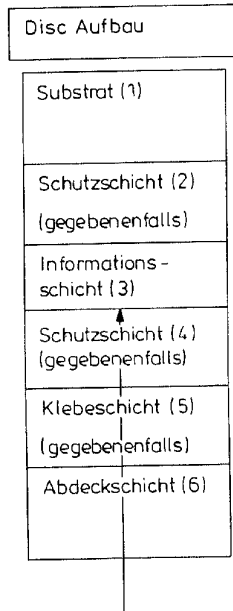
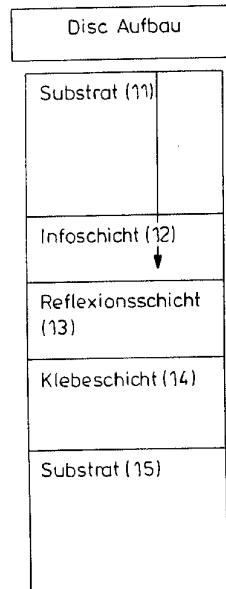
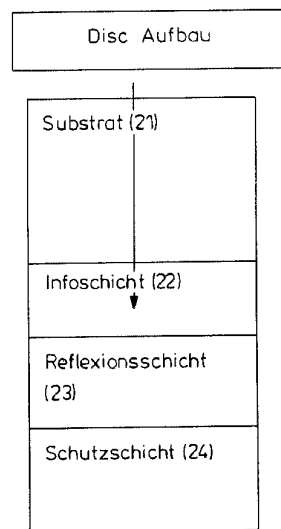
Fig. 1**Fig. 2**

Fig. 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09240
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 61187/24 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 6118 C07D C018 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 practicable, 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
<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 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 claims 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 ** 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 *A* 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.O. Box 5518 Patentamt 2 NL - 2200 LV The Hague Tel (+31-70) 340-5040, Tlx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-9010		Authorized officer Lindner, T

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/09240

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Citelegality *	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 HIDEKI 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 column 6, line 30 - line 55 examples P1,P2; table 2 -----	1-5
X		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

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/EP 02/09240	
Information on patent family members					
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 2815229 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	25-05-1991	
			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	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Atomkennzeichen PCT/EP 02/09240
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 G11B7/24 C09B47/04 C09B47/08 C09B67/00 5		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mikroprobleme (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 G11B C07D C01B C09B G03G		
Recherchierte aber nicht zum Mindestsatz/Staffel gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter das Recherchierte 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	Beitr. 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
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 gelistet 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 angegeben) "C" 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 bevorzugten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "1" Sottiere 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 erfindungsfähiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden "V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf offenkundiger 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 aufleuchtend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abgeschlossenheit des internationalen Recherchenabzichts
29. November 2002		11/12/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 0916 Patentamt 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-2010		Bevollmächtigter Bevollmächtigter Lindner, T

Formblatt PCT/ISA-Memo (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09240

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. 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 HIDENI 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 Spalte 6, Zeile 30 - Zeile 55 Beispiele P1,P2; Tabelle 2 ----	1-5
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

Formblatt PCT/ISA/B/10 (Fortsetzung von Blatt B) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT				Internationales Abkürzungen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				PCT/EP 02/09240	
Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(en) 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 2586459 B2	26-02-1997	
			JP 3173687 A	26-07-1991	
EP 0575816	A	29-12-1993	CA 2096125 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	29-03-1995	
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	

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 02005505.9

(32)優先日 平成14年3月11日(2002.3.11)

(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

(31)優先権主張番号 102 12 199.0

(32)優先日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(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,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,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,N O,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 - ヴァルター 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

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA22 EA32 EA37 EA39 EA42 FA01 FA12 FA14 FA37

FB45 GA07

5D029 JA04