

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-525798
(P2004-525798A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

B 41 M 5/26
C 07 D 209/24
C 07 D 209/90
C 07 D 277/20
C 07 D 277/42

F 1

B 41 M 5/26
C 07 D 209/24
C 07 D 209/90
C 07 D 277/64
C 07 D 277/82

Y

テーマコード(参考)

2 H 1 1 1
4 C O 3 3
4 C O 6 3
4 C 2 0 4
4 H 0 5 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 98 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-578295 (P2002-578295)	(71) 出願人	591063187 バイエル アクチエンゼルシャフト ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (番地なし) D-51368 Leverkusen, Germany
(86) (22) 出願日	平成14年3月20日 (2002.3.20)	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月26日 (2003.9.26)	(74) 代理人	100094798 弁理士 山崎 利臣
(86) 國際出願番号	PCT/EP2002/003065	(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(87) 國際公開番号	W02002/080159	(74) 代理人	100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト
(87) 國際公開日	平成14年10月10日 (2002.10.10)		
(31) 優先権主張番号	101 15 227.2		
(32) 優先日	平成13年3月28日 (2001.3.28)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	101 36 064.9		
(32) 優先日	平成13年7月25日 (2001.7.25)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	102 02 571.1		
(32) 優先日	平成14年1月24日 (2002.1.24)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

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つ以上の反射層で被覆された基板を有し、該基板表面上に、光で書き込み可能な情報層、場合により1つ以上の反射層及び場合により保護層又はもう1つの基板又はカバー層が施与されており、これは青色光、赤色光又は赤外光、有利にレーザー光で書き込みかつ読み出し可能であり、その際、該情報層は吸光性化合物及び場合により結合剤を有している光学データ記録媒体において、吸光性化合物として、及び場合により結合剤を有しており、吸光性化合物として少なくとも1種のシアニン色素が使用されていることを特徴とする光学データ記録媒体。

【特許請求の範囲】

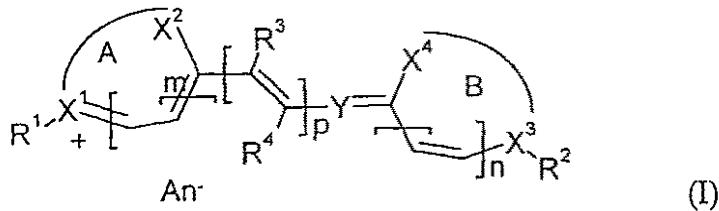
【請求項 1】

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、赤色光又は赤外光、有利にレーザー光により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少なくとも1種のシアニン色素が使用されていることを特徴とする光学データ記録媒体。

【請求項 2】

シアニン色素が、式(Ⅰ)

【化1】



[式中、

X¹ 及び X³ は窒素を表すか、又は

X¹ - R¹ 及び X³ - R² は互いに無関係に S を表し、

X² は O、S、N - R⁶、CR⁸ 又は CR⁸ R⁹ を表し、

X⁴ は O、S、CR¹⁰ 又は N - R⁷ を表し、

Y は N 又は C - R⁵ を表し、

R¹、R²、R⁶ 及び R⁷ は互いに無関係に C₁ ~ C₁₆ - アルキル、C₃ ~ C₆ - アルケニル、C₅ ~ C₇ - シクロアルキル又は C₇ ~ C₁₆ - アラルキルを表し、

R³、R⁴ 及び R⁵ は互いに無関係に水素、C₁ ~ C₁₆ - アルキル又はシアノを表すか、又は

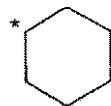
m = 0 及び p > 0 の場合、R¹ 及び R³ は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表すか、又は

m = 0 及び p = 0 の場合、R¹ 及び R⁵ は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表すか、又は

n = 0 の場合、R² 及び R⁵ は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表し、

R⁸、R⁹ 及び R¹⁰ は互いに無関係に水素又は C₁ ~ C₁₆ - アルキルを表すか、又は CR⁸ R⁹ は式

【化2】



の2価の基を表し、但し、アスタリスク(*)の環原子から2個の結合が出ており、m 及び n は互いに無関係に 0 又は 1 を表し、

p は 0、1 又は 2 を表し、

X¹、X² と X¹ 及び X² に結合した基とを含めた環 A、並びに X³、X⁴ と X³ 及び X⁴ に結合した基とを含めた環 B は、互いに無関係に 5 員又は 6 員の芳香族複素環もしくは

準芳香族複素環もしくは部分水素化複素環を表し、これは 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有してよく、及び / 又はベンゼン縮合又はナフタレン縮合されていてよく、及び / 又は非イオン性の基により置換されていてよく、その際、環 A 及び B は有利に同じではなく、

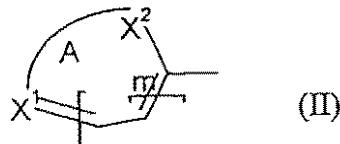
A_n^- はアニオンを表す】

に相当する、請求項 1 記載の光学データ記録媒体。

【請求項 3】

式 (I) において、式

【化 3】



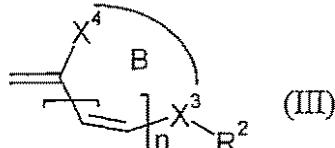
10

の環 A は、

ベンゾチアゾール - 2 - イル、チアゾール - 2 - イル、チアゾリン - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル、オキサゾール - 2 - イル、オキサゾリン - 2 - イル、ベンズイミダゾール - 2 - イル、イミダゾール - 2 - イル、イミダゾリン - 2 - イル、ピロリン - 2 - イル、3 - H - インドール - 2 - イル、ベンズ [c, d] インドール - 2 - イル、2 - もしくは 4 - ピリジル、又は 2 - もしくは 4 - キノリルを表し、その際、 X^1 は N を表し、

その際、上記環はそれぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ - アシルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ又は $C_6 \sim C_{10}$ - アリールカルボニルアミノにより置換されていてよく、式

【化 4】



20

30

の環 B は、

ベンゾチアゾール - 2 - イリデン、チアゾール - 2 - イリデン、チアゾリン - 2 - イリデン、イソチアゾール - 3 - イリデン、1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イリデン、1, 2, 4 - チアジアゾール - 5 - イリデン、ベンズオキサゾール - 2 - イリデン、オキサゾール - 2 - イリデン、オキサゾリン - 2 - イリデン、1, 3, 4 - オキサジアゾール - 2 - イリデン、ベンズイミダゾール - 2 - イリデン、イミダゾール - 2 - イリデン、イミダゾリン - 2 - イリデン、ピロリン - 2 - イリデン、1, 3, 4 - トリアゾール - 2 - イリデン、3 - H - インドール - 2 - イリデン、ベンズ [c, d] インドール - 2 - イリデン、2 - もしくは 4 - ピリジル、又は 2 - もしくは 4 - キノリルを表し、これは、N を表す X^3 上に請求項 2 に記載された意味を有する基 R^2 を有し、

40

その際、上記環はそれぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ - アシルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールカルボニルアミノ、モノ - もしくはジ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルアミノ、N - $C_1 \sim C_6$ - アルキル - N - $C_6 \sim C_{10}$ - アリールアミノ、ピロリジノ、モルホリノ又はピペラジノにより置換されていてよい、請求項 1 又は 2 記載の光学データ記録媒体。

【請求項 4】

シアニン色素が式 (I) に相当し、

その際、

50

環 A 及び環 B は異なる複素環を表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の光学データ記録媒体。

【請求項 5】

シアニン色素が式 (I) に相当し、
その際、

Y は N を表す、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の光学データ記録媒体。

【請求項 6】

シアニン色素が式 (I) に相当し、
その際、

Y は C - CN

10

を表す、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の光学データ記録媒体。

【請求項 7】

シアニン色素が 340 ~ 410 nm の範囲内の吸収極大 _{m a x 1} を有する、ライトワンス型光学データ記録媒体の情報層におけるシアニン色素の使用。

【請求項 8】

シアニン色素が 420 ~ 650 nm の範囲内の吸収極大 _{m a x 2} を有する、ライトワンス型光学データ記録媒体の情報層におけるシアニン色素の使用。

【請求項 9】

データ記録媒体が青色レーザー光で書き込まれ、かつ読み出される、ライトワンス型光学データ記録媒体の情報層におけるシアニン色素の使用。

20

【請求項 10】

データ記録媒体が赤色レーザー光で書き込まれ、かつ読み出される、ライトワンス型光学データ記録媒体の情報層におけるシアニン色素の使用。

【請求項 11】

請求項 1 記載の光学データ記録媒体の製造法において、有利に透明な、場合により反射層で既に被覆された基板をシアニン色素で、場合により適当な結合剤及び添加剤及び場合により適当な溶剤と組み合わせて被覆し、かつ場合により反射層、他の中間層及び場合により保護層又はもう 1 つの基板又はカバー層を設けることを特徴とする製造方法。

【請求項 12】

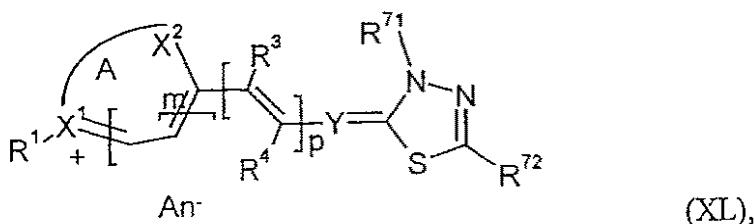
青色光、赤色光又は赤外光、殊に青色光又は赤色光、殊に青色レーザー光又は赤色レーザー光で書き込まれた、請求項 1 記載の光学データ記録媒体。

30

【請求項 13】

式

【化 5】



[式中、

R⁷¹ は C₁ ~ C₁₆ - アルキル、C₃ ~ C₆ - アルケニル、C₅ ~ C₇ - シクロアルキル又は C₇ ~ C₁₆ - アラルキルを表し、

R⁷² は C₁ ~ C₁₆ - アルコキシ、C₁ ~ C₁₆ - アルキルチオ、ビス - C₁ ~ C₁₆ - ジアルキルアミノ、N - C₁ ~ C₁₆ - アルキル - N - C₆ ~ C₁₀ - アリールアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、ピペラジノ又はモルホリノを表し、

Y は N を表し、

別の基は請求項 2 に記載された意味を有する]

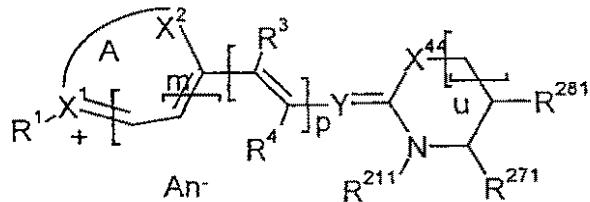
50

のシアニン色素。

【請求項 1 4】

式

【化 6】



(XLI),

10

[式中、

R^{2 1 1} は C₁ ~ C₁₆ - アルキル、C₃ ~ C₆ - アルケニル、C₅ ~ C₇ - シクロアルキル又は C₇ ~ C₁₆ - アラルキルを表し、

X^{4 4} は S、O 又は CH を表し、

R^{2 7 1} 及び R^{2 8 1} は互いに無関係に水素、又は C₁ ~ C₃ - アルキルを表すか、又は一緒に - (CH₂)₃ - もしくは - (CH₂)₄ - 架橋を表し、

u は 0 又は 1 を表し、

Y は CH を表し、

別の基は請求項 2 に記載された意味を有する]

20

のシアニン色素。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、情報層中に吸光性化合物としてシアニン色素を含有するライトワニス型光学データ記録媒体、並びにその製造方法に関する。

【0 0 0 2】

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ニ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、並びにポリマー基板、特にポリカーボネート上にスピンドルティング又は蒸着により上記の色素を適用するために特に適している。

【0 0 0 3】

ライトワニ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。

【0 0 0 4】

次世代の光学データ記録の DVD は急速に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、記録密度は高めることができる。この書き込み可能なフォーマットは、この場合、DVD-R である。

【0 0 0 5】

現在、高いレーザー効率を有する青色レーザーダイオード (GaN ベース、JP 08191171 又は第 2 高調波発生 (Second Harmonic Generation) SHG、JP 09050629) (360 nm ~ 460 nm) 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 390 nm が可能である。

40

50

【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 11 043 481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長波長側の脚部にあり、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の脚部にあることを実際に使用する。この構想は、JP-A 02557335, JP-A 10058828, JP-A 06336086, JP-A 02 865 955, 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。

10

【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ぬ。このため、物質を溶液からスピンドルコートにより適用する際、次に真空中で金属層又は誘電層で被覆する場合に蒸着により及び／又は昇華により適用する際に、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り、それというのも、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。

20

【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。

30

【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、特にレーザー波長領域340～830nm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。

30

【0011】

意外にも、シアニン色素のグループから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事が見出された。

40

【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、赤色光又は赤外線、有利にレーザー光により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少なくとも1種のシアニン色素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。

40

【0013】

この吸光性化合物は有利に熱により可変であるのが好ましい。熱による変化は、<600の温度、特に有利に<400の温度、さらに有利に<300の温度、殊に<200の温度で行うのが有利である。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。

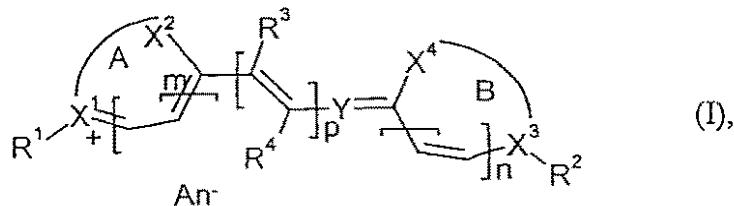
【0014】

式(I)

50

【0015】

【化1】



10

[式中、

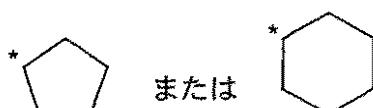
 X^1 及び X^3 は窒素を表すか、又は $X^1 - R^1$ 及び $X^3 - R^2$ は互いに無関係に S を表し、 X^2 は O、S、N - R^6 、CR⁸ 又は CR⁸R⁹ を表し、 X^4 は O、S、CR¹⁰ 又は N - R⁷ を表し、Y は N 又は C - R⁵ を表し、 R^1 、 R^2 、 R^6 及び R^7 は互いに無関係に $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_6$ - アルケニル、 $C_5 \sim C_7$ - シクロアルキル又は $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキルを表し、 R^3 、 R^4 及び R^5 は互いに無関係に水素、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル又はシアノを表すか、又はm = 0 及び p > 0 の場合、 R^1 及び R^3 は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表すか、又はm = 0 及び p = 0 の場合、 R^1 及び R^5 は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表すか、又はn = 0 の場合、 R^2 及び R^5 は一緒に - (CH₂)₂ - 、 - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表し、 R^8 、 R^9 及び R^{10} は互いに無関係に水素又は $C_1 \sim C_{16}$ - アルキルを表すか、又は CR⁸R⁹ は式

【0016】

【化2】

20

30



の2価の基を表し、但し、アスタリスク(*)の環原子から2個の結合が出ており、

m 及び n は互いに無関係に 0 又は 1 を表し、

p は 0、1 又は 2 を表し、

 X^1 、 X^2 と X^1 及び X^2 に結合した基とを含めた環 A、並びに X^3 、 X^4 と X^3 及び X^4 に結合した基とを含めた環 B は、互いに無関係に 5 員又は 6 員の芳香族複素環もしくは準芳香族複素環もしくは部分水素化複素環を表し、これは 1 ~ 4 個のヘテロ原子を有してよく、及び / 又はベンゼン縮合又はナフタレン縮合されていてよく、及び / 又は非イオン性の基により置換されていてよく、その際、環 A 及び B は有利に同じではなく、An⁻ はアニオンを表す】

のシアニン色素は有利である。

【0017】

非イオン性の基として、例えば $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_4$ - アルカノイルアミノ、ベンゾイルアミノ、モノ - 又はジ - $C_1 \sim C_4$ - アルキルアミノが挙げられる。

40

50

【0018】

アルキル基、アルコキシ基、アリール基及び複素環式基は、場合により他の基、例えばアルキル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、CO-NH₂、アルコキシ、トリアルキルシリル、トリアルキルシロキシ又はフェニル基を有することができ、アルキル基及びアルコキシ基は直鎖又は分枝鎖であってもよく、アルキル基は部分的に又は完全にハロゲン化されてもよく、アルキル基及びアルコキシ基はエトキシリ化又はプロポキシリ化又はシリル化されていてもよく、アリール基又は複素環式基に隣接したアルキル及び/又はアルコキシ基は一緒に3員又は4員の架橋を形成することができ、複素環式基はベンゼン縮合されてもよくかつ/又は4級化されていてもよい。

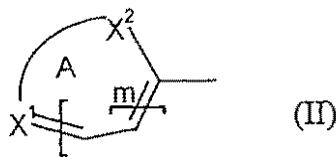
【0019】

10

殊に有利に、式II

【0020】

【化3】



の基は、

20

ベンゾチアゾール-2-イル、チアゾール-2-イル、チアゾリン-2-イル、ベンズオキサゾール-2-イル、オキサゾール-2-イル、オキサゾリン-2-イル、ベンズイミダゾール-2-イル、イミダゾール-2-イル、イミダゾリン-2-イル、ピロリン-2-イル、3-H-インドール-2-イル、ベンズ[c,d]インドール-2-イル、2-もしくは4-ピリジル、又は2-もしくは4-キノリルを表し、その際、X¹はNを表し、

その際、上記環はそれぞれC₁~C₆-アルキル、C₁~C₆-アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、C₁~C₆-アルコキカルボニル、C₁~C₆-アルキルチオ、C₁~C₆-アシルアミノ、C₆~C₁₀-アリール、C₆~C₁₀-アリールオキシ又はC₆~C₁₀-アリールカルボニルアミノにより置換されていてよい。

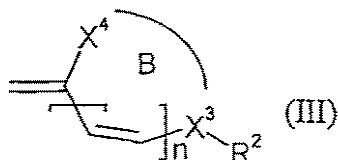
30

【0021】

殊に好ましくは、式III

【0022】

【化4】



40

の基は

ベンゾチアゾール-2-イリデン、チアゾール-2-イリデン、チアゾリン-2-イリデン、イソチアゾール-3-イリデン、1,3,4-チアジアゾール-2-イリデン、1,2,4-チアジアゾール-5-イリデン、ベンズオキサゾール-2-イリデン、オキサゾール-2-イリデン、オキサゾリン-2-イリデン、1,3,4-オキサジアゾール-2-イリデン、ベンズイミダゾール-2-イリデン、イミダゾール-2-イリデン、イミダゾリン-2-イリデン、ピロリン-2-イリデン、1,3,4-トリアゾール-2-イリデン、3-H-インドール-2-イリデン、ベンズ[c,d]インドール-2-イリデン、2-もしくは4-ピリジル、又は2-もしくは4-キノリルを表し、これは、Nを表すX³上に上記の意味を有する基R²を有し、

50

その際、上記環はそれぞれ $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、シアノ、ニトロ、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_6$ - アルキルチオ、 $C_1 \sim C_6$ - アシリアルアミノ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリール、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールオキシ、 $C_6 \sim C_{10}$ - アリールカルボニルアミノ、モノ - もしくはジ - $C_1 \sim C_6$ - アルキルアミノ、N - $C_1 \sim C_6$ - アルキル - N - $C_6 \sim C_{10}$ - アリールアミノ、ピロリジノ、モルホリノ又はピペラジノにより置換されていてよい。

【0023】

殊に好ましい形において、使用されるシアニン色素は式(I)の色素であり、この場合環Aと環Bとは異なる複素環を表す。

【0024】

同様に殊に好ましい形において、使用されるシアニン色素は式(I)の色素であり、この場合YはNを表す。

【0025】

同様に殊に好ましい形において、使用されるシアニン色素は式(I)の色素であり、この場合YはC-CNを表す。

【0026】

同様に殊に好ましい形において、使用されるシアニン色素は式(I)の色素であり、この場合pは0又は1を表す。

【0027】

アニオン A_n^- として、全ての一価のアニオン又は多価のアニオンの等価物又はオリゴマーもしくはポリマーのアニオンの等価物が挙げられる。無色のアニオンが有利である。適当なアニオンは、例えばクロリド、プロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、メトスルフェート、エトスルフェート、 $C_1 \sim C_{10}$ - アルカンスルホネート、 $C_1 \sim C_{10}$ - ペルフルオロアルカンスルホネート、場合により塩素、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシにより置換された $C_1 \sim C_{10}$ - アルカノエート、場合によりニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_{25}$ - アルキル、ペルフルオロ - $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル又は塩素で置換されたベンゼン - 又はナフタレン - 又はビフェニルスルホネート、場合によりニトロ、シアノ、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル又は塩素で置換されたベンゼン - 又はナフタレン - 又はビフェニルジスルホネート、場合によりニトロ、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ - アルコキシカルボニル、ベンゾイル、クロロベンゾイル又はトルオイルで置換されたベンゾエート、ナフタレンジカルボン酸のアニオン、ジフェニルエーテルジスルホネート、テトラフェニルボレート、シアノトリフェニルボレート、テトラ - $C_1 \sim C_{20}$ - アルコキシボレート、テトラフェノキシボレート、7,8-もしくは7,9-ジカルバニド - ウンデカボレート(1-)もしくは(2-)、これは場合によりB-及び/又はC-原子が1個又は2個の $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル基又はフェニル基で置換されている、ドデカヒドロ - ジカルバドデカボレート(2-)、B - $C_1 \sim C_{12}$ - アルキル - C - フェニル - ドデカヒドロ - ジカルバドデカボレート(1-)、ポリスチレンスルホネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアリルスルホネートである。

【0028】

プロミド、ヨージド、テトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、テトラデカンスルホネート、ポリスチレンスルホネートが有利である。

【0029】

極めて殊に有利な形において、使用されたシアニン色素は式(IV)～(XII)

【0030】

【化5】

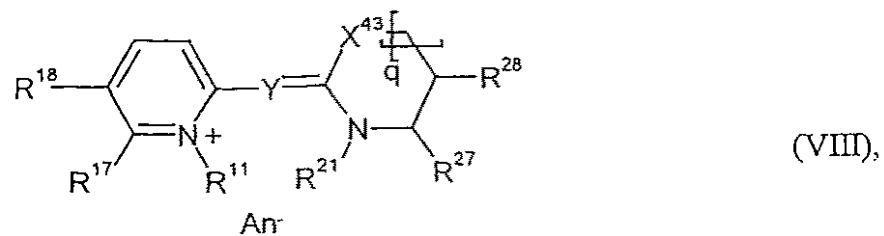
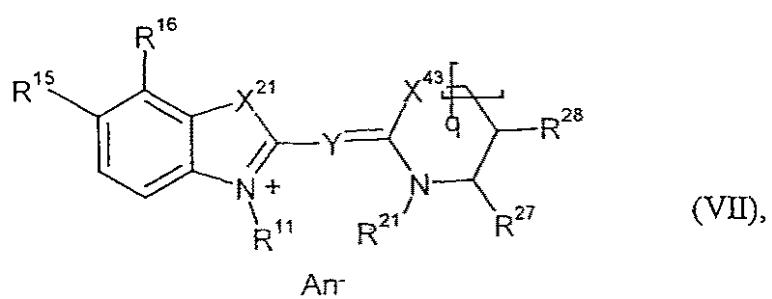
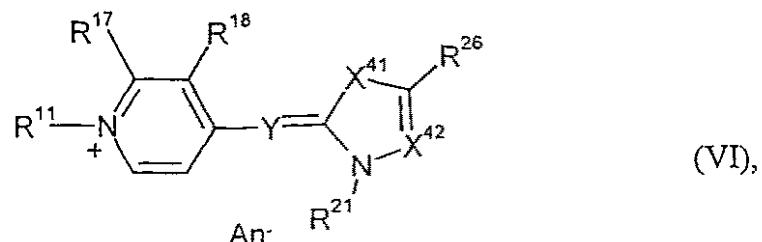
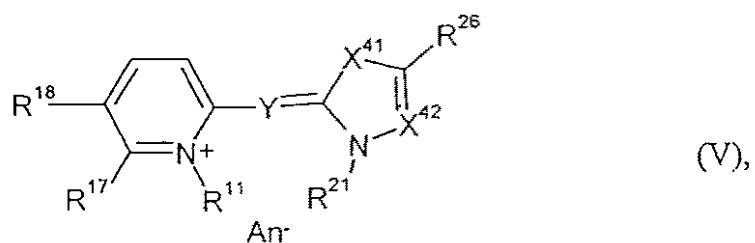
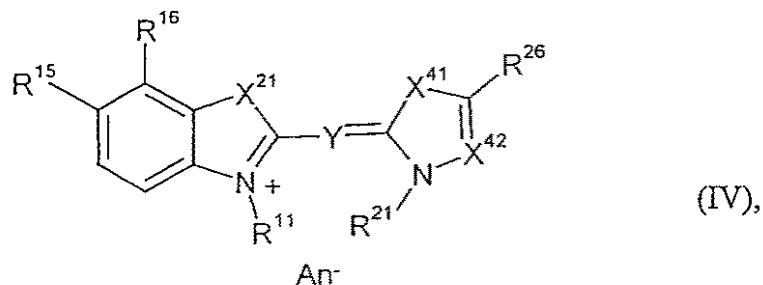
10

20

30

40

50



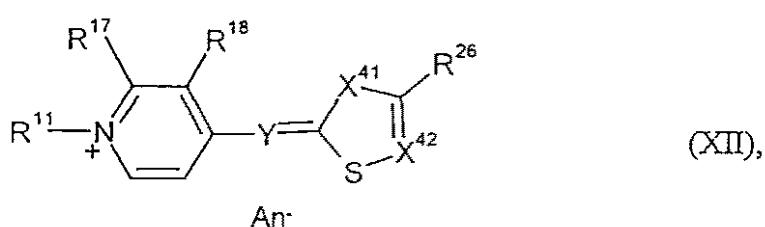
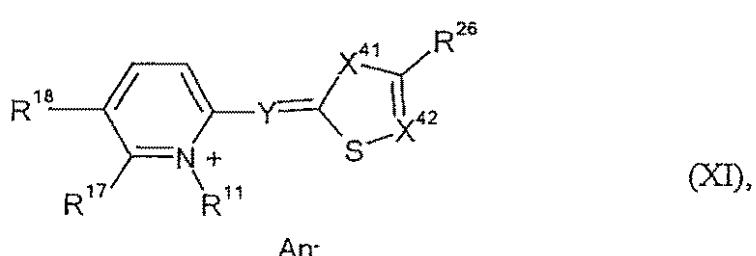
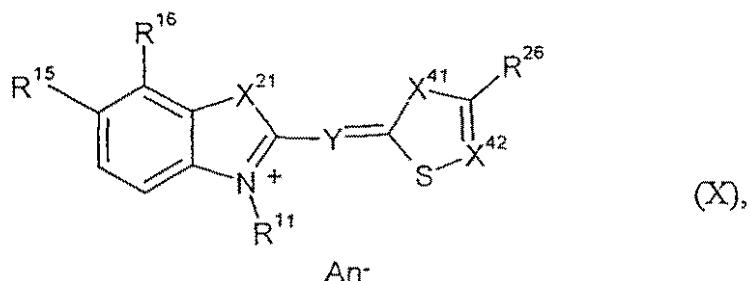
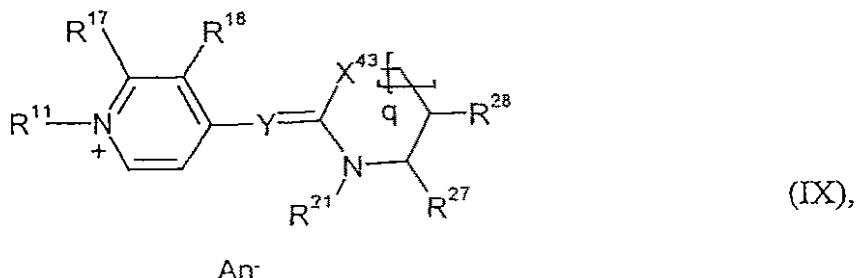
【 0 0 3 1 】
【 化 6 】

10

20

30

40



[式中、

$X^{2\ 1}$ は O、S、N - R^{1 2}、又は C R^{1 3} R^{1 4} を表し、

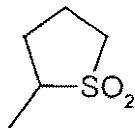
$X^{4\ 1}$ 及び $X^{4\ 3}$ は無関係に O、S、N - R^{2 2} 又は C R^{2 3} R^{2 4} を表し、

$X^{4\ 2}$ は N 又は C - R^{2 5} を表し、

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

【0032】

【化7】



の基を表すか、又は

R¹¹ 及び R²¹ は - (C H₂)₂ - 又は - (C H₂)₃ - 架橋を表し、

R²³ 及び R²⁴ は水素、メチル又はエチルを表すか、又は

C R²³ R²⁴ は式

【0033】

10

【化8】



の2価の基を表し、但し、アスタリスク(*)の環原子から2個の結合が出ており、

R¹⁵ は水素、メチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルを表し、

R¹⁶ は水素を表すか、又は

R¹⁵ 及び R¹⁶ は一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表すか、又は

20

R²¹ 及び R¹⁶ は一緒に * C = C H - C H = C H - を表し、但し、アスタリスク(*)の原子から2個の結合が出ており、

R¹⁷ 及び R¹⁸ は水素を表すか、又は一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、

R²⁵ は水素、メチル、フェニル、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル又はメチルチオを表し、

R²⁶ は水素、メチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルチオ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、N-メチルピペラジノ又はモルホリノを表すか、又は

R²⁵ 及び R²⁶ は一緒に - (C H₂)₃ - 、 - (C H₂)₄ - 、 - S - (C H₂)₂ - 30
S - 又は - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、これはメチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルにより置換されていてよく、

R²⁷ 及び R²⁸ は互いに無関係に水素又はメチルを表すか、又は一緒に - (C H₂)₃ - 、 - (C H₂)₄ - 架橋を表し、

q は 0 又は 1 を表し、

Y は C H、C - C N 又は N を表し、

A n⁻ はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ロダン化物、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート又はポリスルホネートの等価物を表し、

40

その際、式(I V)のシアニン色素の場合、X⁴² が C - R²⁵ を表し、R²⁵ 及び R²⁶ が一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表す場合、X²¹ 及び X⁴¹ は同じでなくともよい】

の色素である。

【0034】

50

殊に有利に、式(I V) ~ (X I I)において、

X²¹ は O 又は S を表し、

$X^{4\ 1}$ は S 又は C (C H₃)₂ を表し、

$X^{4\ 2}$ は N 又は C - R²H⁵ を表し、

R²H⁵ は水素を表すか、又は R²H⁶ と一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、

X^{4\ 3} は S 又は C H₂ を表し、

R²H⁷ 及び R²H⁸ は水素を表し、

q は 0 を表し、

Y は N 又は C H を表し、

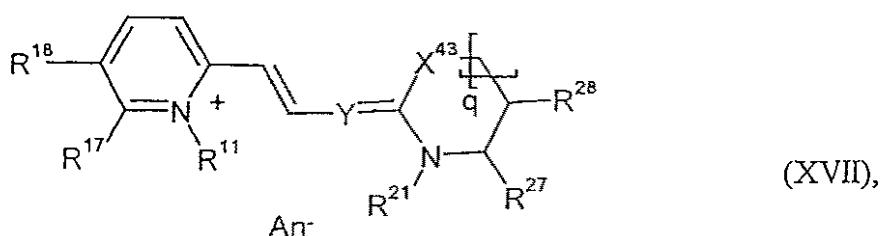
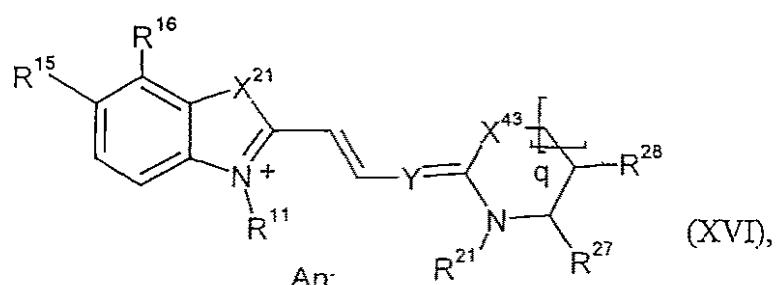
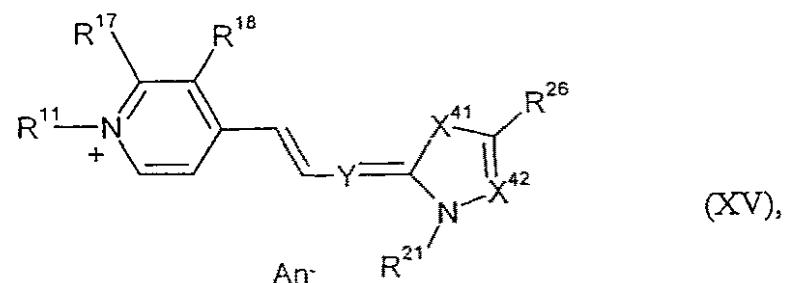
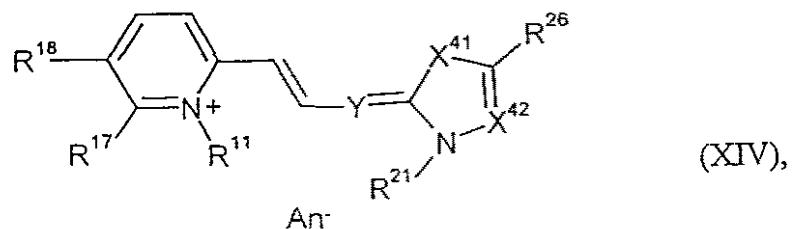
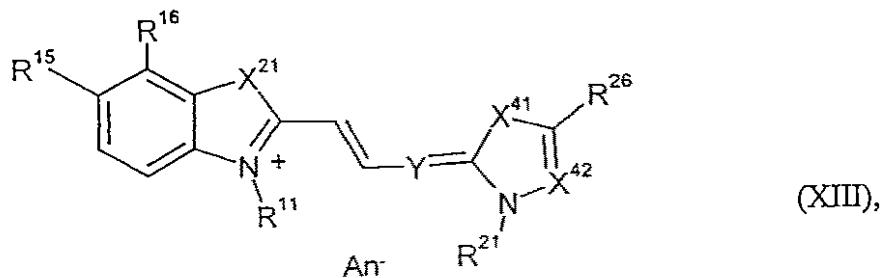
その際、別の基は上記の意味を有する。

【 0 0 3 5 】

同様に極めて殊に有利な形において、使用されたシアニン色素は式 (X I I I) ~ (X X V)

【 0 0 3 6 】

【 化 9 】



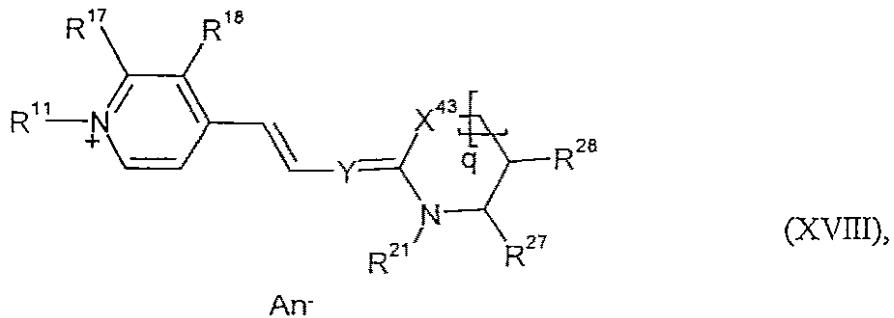
【 0 0 3 7 】
【 化 1 0 】

10

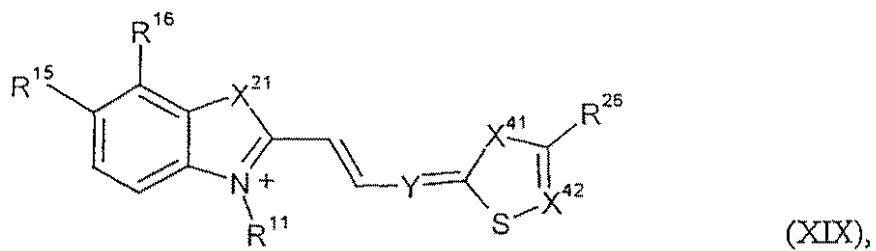
20

30

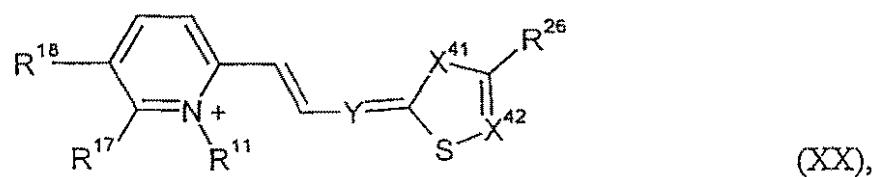
40



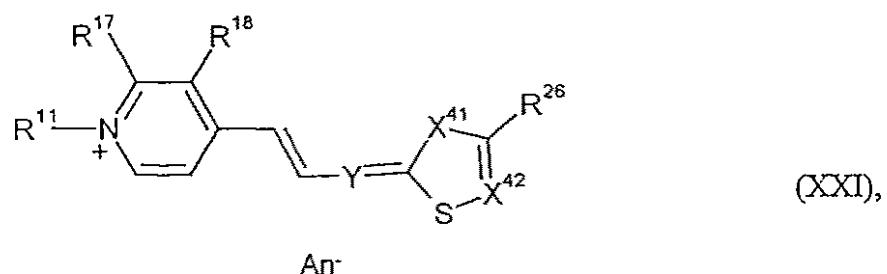
10



20

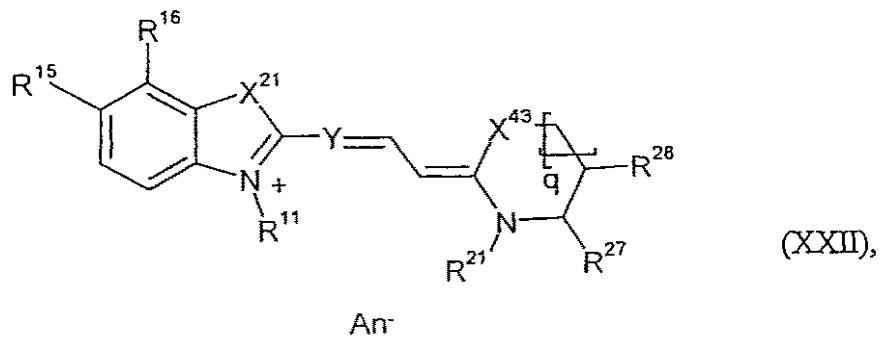


30

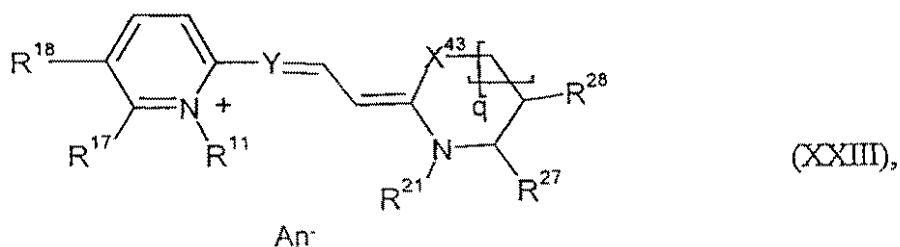


【 0 0 3 8 】

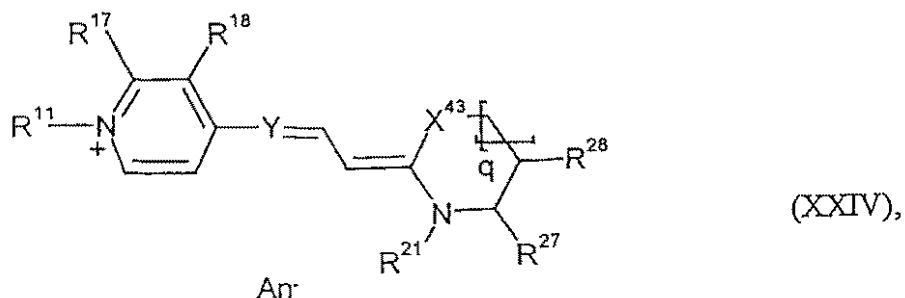
【 化 1 1 】



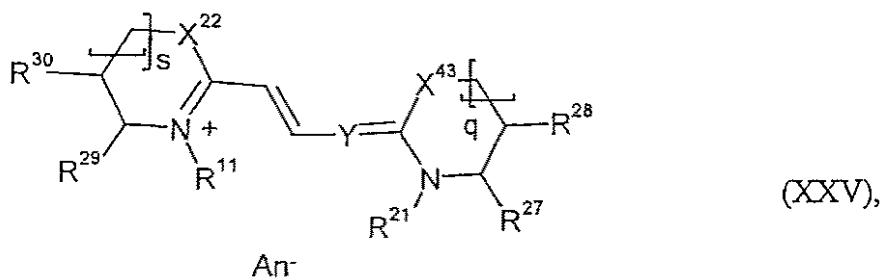
10



20



30



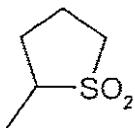
40

【式中、

 $X^{2\ 1}$ は O、S、N - R^{1 2} 又は C R^{1 3} R^{1 4} を表し、 $X^{2\ 2}$ 、 $X^{4\ 1}$ 及び $X^{4\ 3}$ は互いに無関係に O、S、N - R^{2 2} 又は C R^{2 3} R^{2 4} を表し、 $X^{4\ 2}$ は N 又は C - R^{2 5} を表し、R^{1 1}、R^{1 2}、R^{2 1} 及び R^{2 2} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアヌエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【0039】

【化12】



の基を表し、

$R^{2\ 3}$ 及び $R^{2\ 4}$ は水素、メチル又はエチルを表すか、又は
 $CR^{2\ 3} R^{2\ 4}$ は式

【0040】

【化13】

10



の2価の基を表し、但し、アスタリスク(*)の環原子から2個の結合が出ており、
 $R^{1\ 5}$ は水素、メチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルを表し、

$R^{1\ 6}$ は水素を表すか、又は

$R^{1\ 5}$ 及び $R^{1\ 6}$ は一緒に - CH = CH - CH = CH - 架橋を表すか、又は

$R^{2\ 1}$ 及び $R^{1\ 6}$ は一緒に * C = CH - CH = CH - を表し、但し、アスタリスク(*) の原子から2個の結合が出ており、

$R^{1\ 7}$ 及び $R^{1\ 8}$ は水素を表すか、又は一緒に - CH = CH - CH = CH - 架橋を表し、
 $R^{2\ 5}$ は水素、メチル、フェニル、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル又はメチルチオを表し、

$R^{2\ 6}$ は水素、メチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルチオ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、N-メチルピペラジノ又はモルホリノを表すか、又は

$R^{2\ 5}$ 及び $R^{2\ 6}$ は一緒に - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 、 - S - (CH₂)₂ - S - 又は - CH = CH - CH = CH - 架橋を表し、これはメチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルにより置換されていてよく、

$R^{2\ 7}$ 及び $R^{3\ 0}$ は互いに無関係に水素又はメチルを表すか、又は

$R^{2\ 7}$ 及び $R^{2\ 8}$ 又は $R^{2\ 9}$ 及び $R^{3\ 0}$ は一緒に - (CH₂)₃ - 、 - (CH₂)₄ - 架橋を表し、

q 及び s は互いに無関係に 0 又は 1 を表し、

Y は CH、C - CN 又は N を表し、

An⁻ はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ロダン化物、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート又はポリスルホネートの等価物を表し、

その際、式(XIII)のシアニン色素の場合、X^{4 2} が C - R^{2 5} を表し、R^{2 5} 及び R^{2 6} が一緒に - CH = CH - CH = CH - 架橋を表し、Y が CH を表す場合、X^{2 1} 及び X^{4 1} は有利に同じではなく、式(XV)のシアニン色素の場合、q 及び s が同じであり、Y が CH を表す場合、X^{2 2} 及び X^{4 3} は同じでなくてもよい】

の色素である。

【0041】

殊に有利に、式(XIII)～(XV)において、

40

50

$X^{2\ 1}$ は O、 S 又は C (C H₃)₂ を表し、

$X^{4\ 1}$ は S 又は C (C H₃)₂ を表し、

$X^{4\ 2}$ は N 又は C - R²~⁵ を表し、

R²~⁵ は水素を表すか、又は R²~⁶ と一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、

X²~² 及び X⁴~³ は互いに無関係に S または C H₂ を表し、

R²~⁷ ~ R³~⁰ は水素を表し、

q 及び s は 0 を表し、

Y は N、 C H 又は C - C N を表し、

その際、別の基は上記の意味を有し、

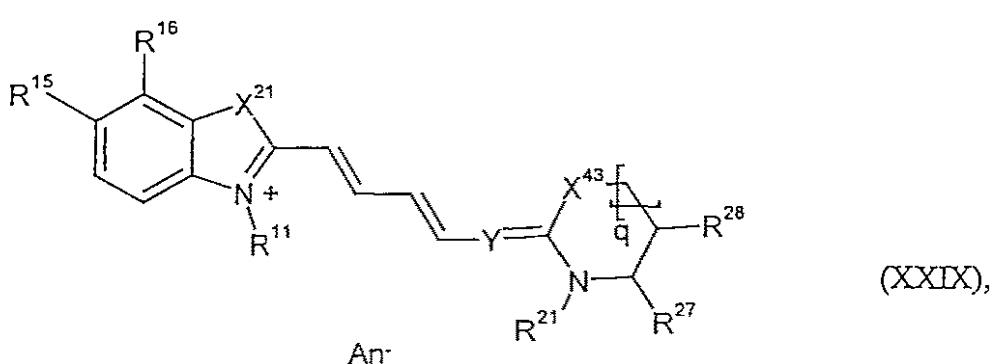
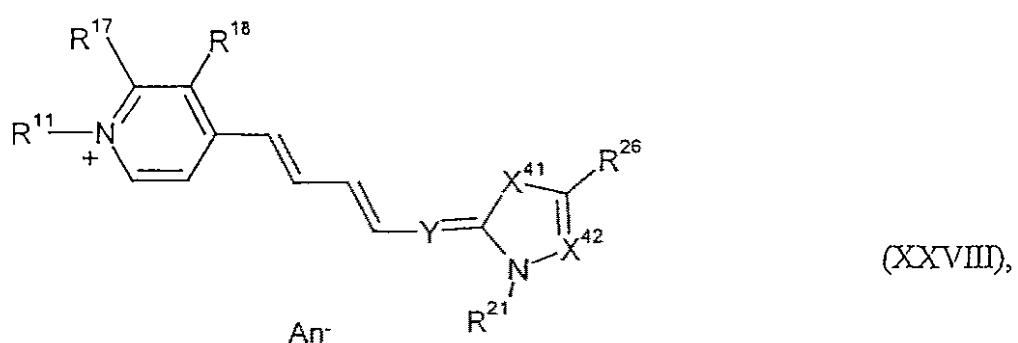
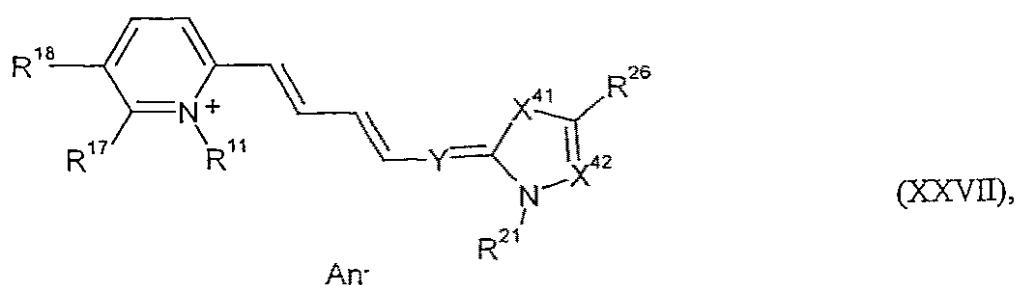
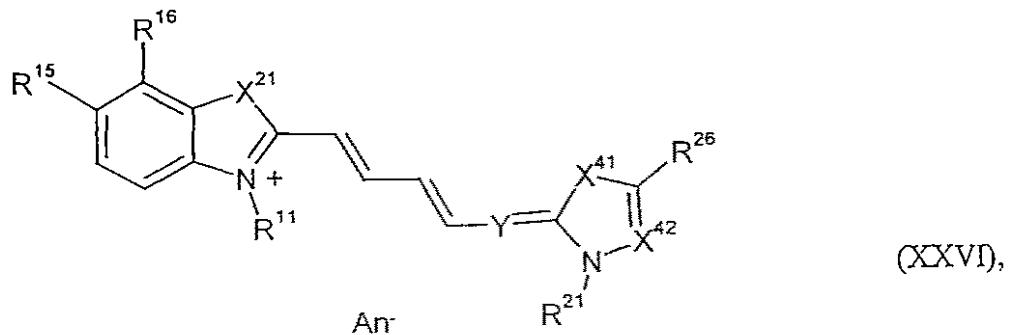
その際、式 (X III I) のシアニン色素の場合、X⁴~² が C - R²~⁵ を表し、R²~⁵ 及び R²~⁶ と一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、Y が C H を表す場合、X²~¹ 及び X⁴~¹ は有利に同じでなく、式 (XXV) のシアニン色素の場合、Y が C H を表す場合、X²~² 及び X⁴~³ は同じでなくてもよい。 10

【0042】

同様に極めて殊に有利な形において、使用されるシアニン色素は式 (XXVI) ~ (XXVII)

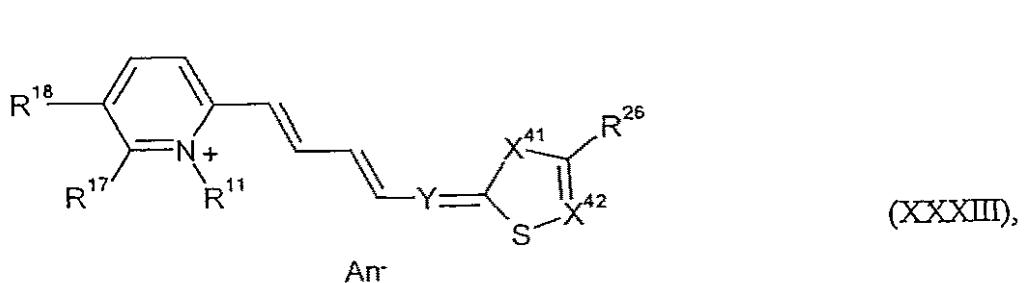
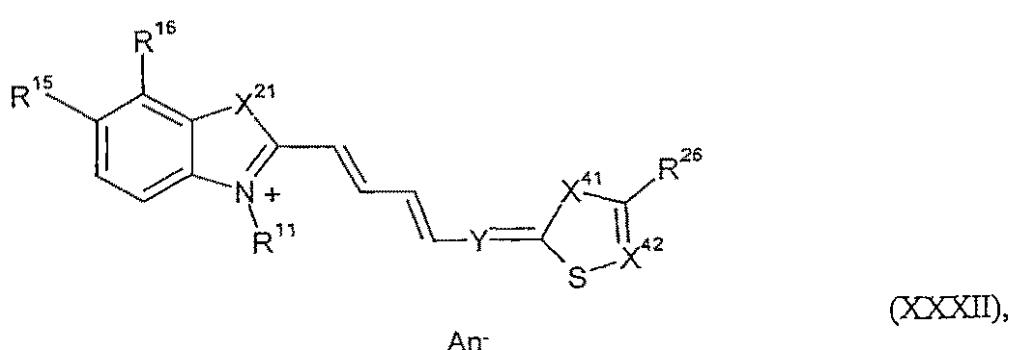
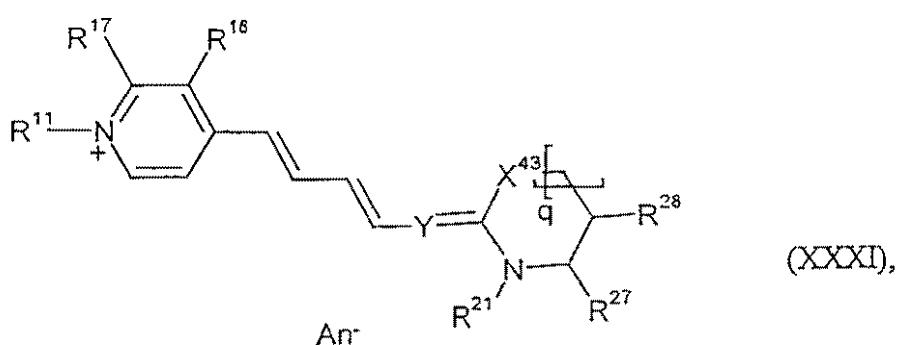
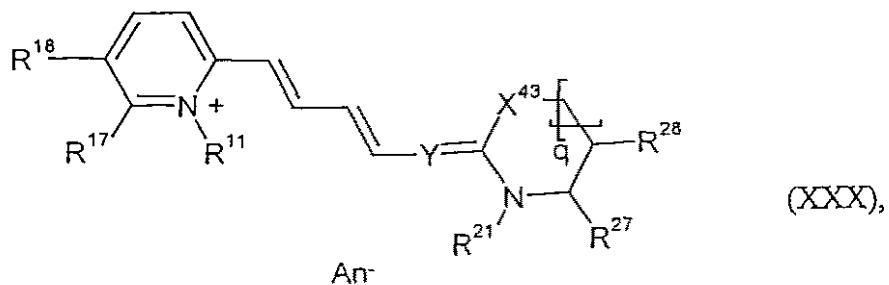
【0043】

【化14】



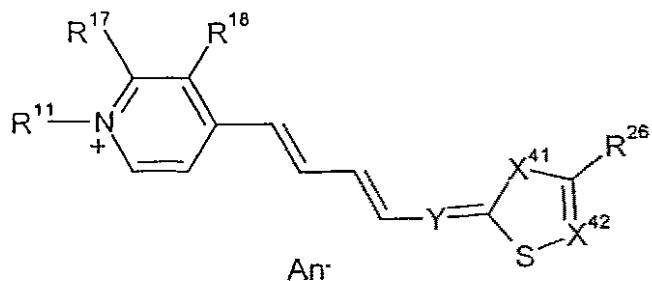
40

【 0 0 4 4 】
【 化 1 5 】



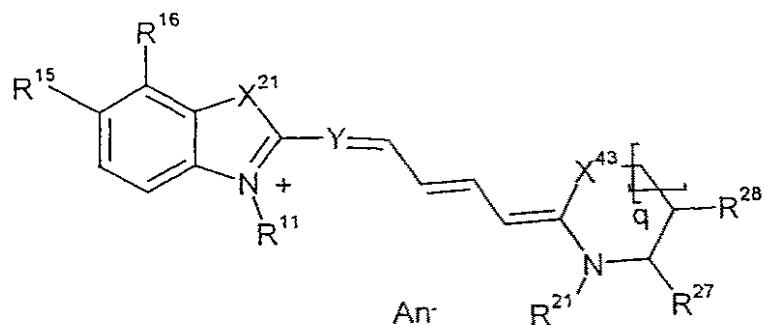
【 0 0 4 5 】

【 化 1 6 】



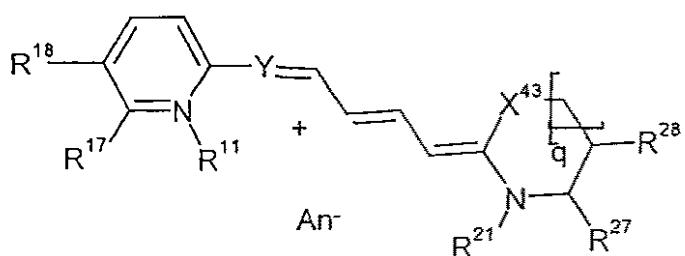
(XXXIV),

10



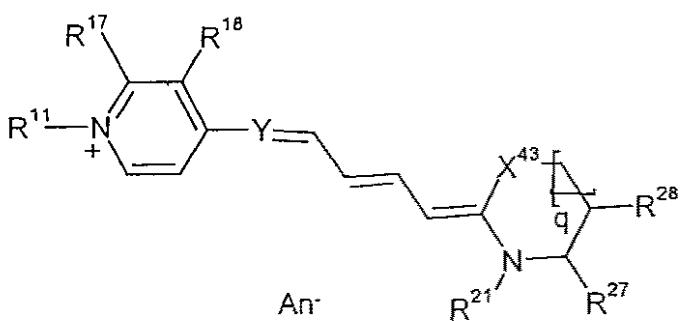
(XXXV),

20



(XXXVI),

30



(XXXVII),

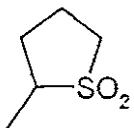
[式中、

X^{2 1} は O、S、N - R^{1 2}、又は C R^{1 3} R^{1 4} を表し、X^{4 1} 及び X^{4 3} は無関係に O、S、N - R^{2 2} 又は C R^{2 3} R^{2 4} を表し、X^{4 2} は N 又は C - R^{2 5} を表し、R^{1 1}、R^{1 2}、R^{2 1} 及び R^{2 2} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ベンジル、フェネチル、シクロヘキシル、クロロエチル、シアノメチル、シアヌエチル、ヒドロキシエチル、2 - ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、エトキシエチル又は式

【0 0 4 6】

【化 1 7】

40



の基を表し、

R^{2 3} 及び R^{2 4} は水素、メチル又はエチルを表すか、又は
C R^{2 3} R^{2 4} は式

【0 0 4 7】

【化 1 8】

10



の 2 価の基を表し、但し、アスタリスク (*) の環原子から 2 個の結合が出ており、
R^{1 5} は水素、メチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルを表し、

R^{1 6} は水素を表すか、又は

R^{1 5} 及び R^{1 6} は一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表すか、又は

R^{2 1} 及び R^{1 6} は一緒に * C = C H - C H = C H - を表し、但し、アスタリスク (*) の原子から 2 個の結合が出ており、

R^{1 7} 及び R^{1 8} は水素を表すか、又は一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、
R^{2 5} は水素、メチル、フェニル、塩素、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル又はメチルチオを表し、

R^{2 6} は水素、メチル、フェニル、メトキシ、エトキシ、フェノキシ、シアノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メチルチオ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブロピルアミノ、ジブチルアミノ、ピロリジノ、ピペリジノ、N - メチルピペラジノ又はモルホリノを表すか、又は

R^{2 5} 及び R^{2 6} は一緒に - (C H₂)₃ - 、 (C H₂)₄ - 、 - S - (C H₂)₂ - S - 又は - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、これはメチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ、メトキシカルボニル、メタンスルホニル又はアミノスルホニルにより置換されていてよく、

R^{2 7} 及び R^{2 8} は互いに無関係に水素又はメチルを表すか、又は一緒に - (C H₂)₃ - 、 - (C H₂)₄ - 架橋を表し、

q は 0 又は 1 を表し、

Y は C H、C - C N 又は N を表し、

A n⁻ はテトラフルオロボレート、ペルクロレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヨージド、ロダン化物、シアネート、ヒドロキシアセテート、メトキシアセテート、ラクテート、シトレート、メタンスルホネート、エタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンスルホネート、トルエンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、クロロベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、ナフタレンスルホネート又はポリスルホネートの等価物を表し、

その際、式 (X X V I) のシアニン色素の場合、X^{4 2} が C - R^{2 5} を表し、R^{2 5} 及び R^{2 6} が一緒に - C H = C H - C H = C H - 架橋を表し、Y が C H を表す場合、X^{2 1} 及び X^{4 1} は有利に同じでない]

の色素である。

【0 0 4 8】

殊に有利に、式 (X X V I) ~ (X X V I I I) 及び (X X X I I I) ~ (X X X I V) において、

X^{2 1} は O、S 又は C (C H₃)₂ を表し、

40

50

$X^{4\ 1}$ は S 又は C ($C H_3$)₂ を表し、

$X^{4\ 2}$ は N 又は C - R²₅ を表し、

R²₅ は水素を表すか、又は R²₆ と一緒に - CH = CH - CH = CH - 架橋を表し、

X⁴₃ は S 又は CH_2 を表し、

R²₇ 及び R²₈ は水素を表し、

q は 0 を表し、

Y は N、 CH 又は C - CN を表し、

その際、別の基は上記の意味を有し、

その際、式 (XXVII) のシアニン色素の場合、 $X^{4\ 2}$ が C - R²₅ を表し、 R²₅ 及び R²₆ と一緒に - CH = CH - CH = CH - 架橋を表し、 Y が CH を表す場合、 X²₁ 及び X⁴₁ は有利に同じではない。 10

【0049】

青色レーザ光を用いて書き込み及び読み出しする本発明によるライトワニス型光学データ記録媒体のために、吸収極大 $_{max\ 1}$ が 340 ~ 410 nm の範囲内にあり、その際、波長 $_{1/2}$ (この場合、波長 $_{max\ 1}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $_{max\ 1}$ での吸光値の半分である) と波長 $_{1/10}$ (この場合、波長 $_{max\ 1}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $_{max\ 1}$ での吸光値の 10 分の 1 である) とは有利に 50 nm より広く離れていないようなシアニン色素が有利である。このようなシアニン色素は有利に波長 500 nm まで、特に有利に 550 nm まで、さらに有利に 600 nm まで、より長波長の極大 $_{max\ 2}$ を示さない。 20

【0050】

345 ~ 400 nm の吸収極大 $_{max\ 1}$ を示すシアニン色素が有利である。

【0051】

350 ~ 380 nm の吸収極大 $_{max\ 1}$ を示すシアニン色素が特に有利である。

【0052】

360 ~ 370 nm の吸収極大 $_{max\ 1}$ を示すシアニン色素が殊に有利である。

【0053】

有利にこのシアニン色素において、 $_{1/2}$ と $_{1/10}$ とは上記に定義されている通り 40 nm より広く離れておらず、特に有利に 30 nm より広く離れておらず、さらに有利に 20 nm より広く離れていない。 30

【0054】

この意味において、適当な色素は式 (IV) ~ (VI) および (X) ~ (XII) [式中、 Y は N を表す] の色素、並びに式 (VII) ~ (IX) [式中、 Y は CH を表す] の色素である。

【0055】

青色レーザ光を用いて書き込み及び読み出しする本発明によるライトワニス型光学データ記録媒体のために、吸収極大 $_{max\ 2}$ が 420 ~ 550 nm の範囲内にあり、その際、波長 $_{1/2}$ (この場合、波長 $_{max\ 2}$ の吸収極大の短波長側での吸光度が $_{max\ 2}$ での吸光値の半分である) と波長 $_{1/10}$ (この場合、波長 $_{max\ 2}$ の吸収極大の短波長側での吸光度が $_{max\ 2}$ での吸光値の 10 分の 1 である) とは有利に 50 nm より広く離れていないようなシアニン色素も有利である。このようなシアニン色素は有利に波長 350 nm まで、特に有利に 320 nm まで、さらに有利に 290 nm まで、より短波長の極大 $_{max\ 1}$ を示さない。 40

【0056】

410 ~ 530 nm の吸収極大 $_{max\ 2}$ を示すシアニン色素が有利である。

【0057】

420 ~ 510 nm の吸収極大 $_{max\ 2}$ を示すシアニン色素が特に有利である。

【0058】

430 ~ 500 nm の吸収極大 $_{max\ 2}$ を示すシアニン色素が殊に有利である。

【0059】

20

30

40

50

有利にこのシアニン色素において、 $\lambda_{max,2}$ と $\lambda_{max,10}$ とは上記に定義されている通り 40 nm より広く離れておらず、特に有利に 30 nm より広く離れておらず、さらに有利に 20 nm より広く離れていない。

【0060】

この意味において、適当な色素は式 (IV) ~ (VI) および (X) ~ (XII) [式中、Y は CH を表す] の色素、並びに式 (VIII) ~ (XXIV) の色素である。

【0061】

赤色レーザ光を用いて書き込み及び読み出しする本発明によるライトワニス型光学データ記録媒体のために、吸収極大 $\lambda_{max,2}$ が 500 ~ 650 nm の範囲内にあり、その際、波長 $\lambda_{max,2}$ (この場合、波長 $\lambda_{max,2}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $\lambda_{max,2}$ での吸光値の半分である) と波長 $\lambda_{max,10}$ (この場合、波長 $\lambda_{max,2}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $\lambda_{max,2}$ での吸光値の 10 分の 1 である) とは有利に 50 nm より広く離れていないようなシアニン色素が有利である。このようなシアニン色素は有利に波長 750 nm まで、特に有利に 800 nm まで、さらに有利に 850 nm まで、より長波長の極大 $\lambda_{max,3}$ を示さない。10

【0062】

530 ~ 630 nm の吸収極大 $\lambda_{max,2}$ を示すシアニン色素が有利である。

【0063】

550 ~ 620 nm の吸収極大 $\lambda_{max,2}$ を示すシアニン色素が特に有利である。

【0064】

580 ~ 610 nm の吸収極大 $\lambda_{max,2}$ を示すシアニン色素が殊に有利である。20

【0065】

有利にこのシアニン色素において、 $\lambda_{max,2}$ と $\lambda_{max,10}$ とは上記に定義されている通り 40 nm より広く離れておらず、特に有利に 30 nm より広く離れておらず、さらに有利に 20 nm より広く離れていない。

【0066】

この意味において、適当な色素は式 (XI) ~ (XV) および (XIX) ~ (XXI) の色素である。

【0067】

赤外線レーザ光を用いて書き込み及び読み出しする本発明によるライトワニス型光学データ記録媒体のために、吸収極大 $\lambda_{max,3}$ が 650 ~ 810 nm の範囲内にあり、その際、波長 $\lambda_{max,3}$ (この場合、波長 $\lambda_{max,3}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $\lambda_{max,3}$ での吸光値の半分である) と波長 $\lambda_{max,10}$ (この場合、波長 $\lambda_{max,3}$ の吸収極大の長波長側での吸光度が $\lambda_{max,3}$ での吸光値の 10 分の 1 である) とは有利に 50 nm より広く離れていないようなシアニン色素が有利である。30

【0068】

660 ~ 790 nm の吸収極大 $\lambda_{max,3}$ を示すシアニン色素が有利である。

【0069】

670 ~ 760 nm の吸収極大 $\lambda_{max,3}$ を示すシアニン色素が特に有利である。

【0070】

680 ~ 740 nm の吸収極大 $\lambda_{max,3}$ を示すシアニン色素が殊に有利である。40

【0071】

有利にこのシアニン色素において、 $\lambda_{max,2}$ と $\lambda_{max,10}$ とは上記に定義されている通り 40 nm より広く離れておらず、特に有利に 30 nm より広く離れておらず、さらに有利に 20 nm より広く離れていない。

【0072】

この意味において、適当な色素は式 (XXV) ~ (XXVII) および (XXXI) ~ (XXXII) の色素である。

【0073】

このシアニン色素は吸収極大 $\lambda_{max,2}$ でモル吸光計数 > 400001 / mol cm 50

、有利に $> 600001 / \text{mol cm}$ 、特に有利に $> 800001 / \text{mol cm}$ 、殊に有利に $> 1000001 / \text{mol cm}$ を示す。

【0074】

この吸収スペクトルは例えば溶液中で測定される。

【0075】

必要とされるスペクトル特性を示す適當なシアニン色素は、特に双極子モーメント変化 $\mu = |\mu_g - \mu_{ag}|$ 、つまり基底状態と最初の励起状態との間の双極子モーメントの正の差ができる限り少ない、有利に $< 5 \text{ D}$ 、特に有利に $< 2 \text{ D}$ であるようなものである。このような双極子モーメント変化 μ を測定する方法は、例えば F. Wuerthner ら著、Angew. Chem. 1997, 109, 2933 及びこの文献に引用された文献に記載されている。わずかなソルバトクロミズム（メタノール／塩化メチレン）も同様に有利な選択基準である。ソルバトクロミズム $= |\text{塩化メチレン} - \text{メタノール}|$ 、つまり溶剤の塩化メチレン及びメタノール中の吸収波長の正の差が $< 25 \text{ nm}$ 、特に有利に $< 15 \text{ nm}$ 、さらに特に有利に $< 5 \text{ nm}$ であるようなシアニン色素が有利である。
10

【0076】

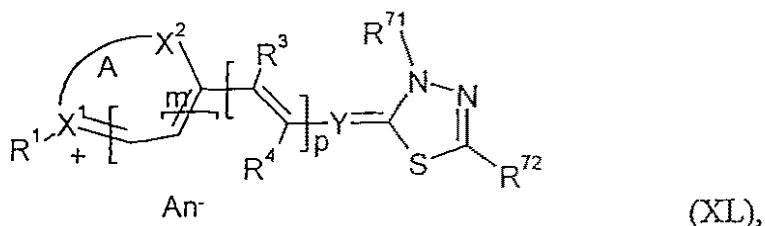
式(I)のシアニン色素は、例えば DE-P 883025、DE-OS 1070316、DE-OS 1170569、J. Chem. Soc. 1951, 1087, Ann. Soc. Chim. Pol. 1963, 225 から部分的に公知である。

【0077】

本発明のもう 1 つの対象は、式

【0078】

【化19】



[式中、

R^{71} は $C_1 \sim C_{16}$ - アルキル、 $C_3 \sim C_6$ - アルケニル、 $C_5 \sim C_7$ - シクロアルキル又は $C_7 \sim C_{16}$ - アラルキルを表し、

R^{72} は $C_1 \sim C_{16}$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_{16}$ - アルキルチオ、ビス - $C_1 \sim C_{16}$ - ジアルキルアミノ、 $N - C_1 \sim C_{16}$ - アルキル - $N - C_6 \sim C_{10}$ - アリールアミノ、ピロリジノ、ペリジノ、ピペラジノ又はモルホリノを表し、

Y は N を表し、

別の基は式(I)において上記された意味を有する]

のシアニン色素である。

【0079】

式(XL)

[式中、

R^1 及び R^{71} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル又はベンジルを表し、

R^{72} はジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ピロリジノ、ペリジノ又はモルホリノを表し、

Y は N を表し、

p は 0 又は 1 を表し、

R^3 及び R^4 は水素を表し、

環 A はベンゾチアゾール - 2 - イル、チアゾール - 2 - イル、チアゾリン - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル、ピロリン - 2 - イル又は 3, 3 - デメチル - 3H - インド

30

40

50

ール - 2 - イルを表し、その際、ベンゾチアゾール - 2 - イル、チアゾール - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル及び 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イルはメチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ又はメトキシカルボニルで置換されていてよく、
An⁻ はアニオンを表す]

のシアニン色素は有利である。

【0080】

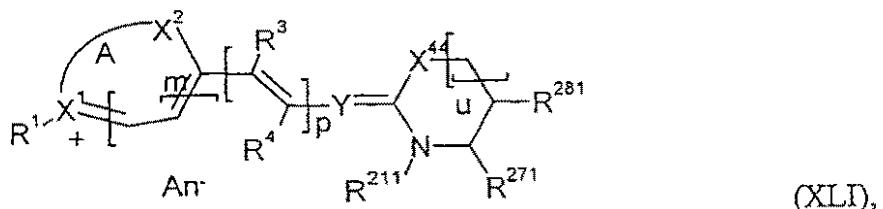
殊に有利に、p = 1 であり、環 A は 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イル、5 - メチル - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イル、5 - メトキシ - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イル、5 - ニトロ - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イル、5 - クロロ - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イル又は 5 - メトキシカルボニル - 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イルを表し、極めて殊に有利に 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イルを表す。 10

【0081】

本発明のもう 1 つの対象は、式

【0082】

【化20】



20

30

30

40

50

[式中、

R^{2 1 1} は C₁ ~ C₁₆ - アルキル、C₃ ~ C₆ - アルケニル、C₅ ~ C₇ - シクロアルキル又は C₇ ~ C₁₆ - アラルキルを表し、

X^{4 4} は S、O 又は CH を表し、

R^{2 7 1} 及び R^{2 8 1} は互いに無関係に水素又は C₁ ~ C₃ - アルキルを表すか、又は一緒に - (CH₂)₃ - 又は - (CH₂)₄ - 架橋を表し、

u は 0 又は 1 を表し、

Y は CH を表し、

別の基は式(I)において上記された意味を有する]

のシアニン色素である。

【0083】

式(XLI)

【式中、

R¹ 及び R^{2 1 1} は互いに無関係にメチル、エチル、プロピル、ブチル又はベンジルを表し、

X^{4 4} は S または CH を表し、

R^{2 7 1} 及び R^{2 8 1} は水素を表し、

u は 0 又は 1 を表し、

p は 0 又は 1 を表し、

R³ 及び R⁴ は水素を表し、

環 A はベンゾチアゾール - 2 - イル、チアゾール - 2 - イル、チアゾリン - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル、ピロリン - 2 - イル又は 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イルを表し、その際、ベンゾチアゾール - 2 - イル、チアゾール - 2 - イル、ベンズオキサゾール - 2 - イル及び 3 , 3 - ジメチル - 3 H - インドール - 2 - イルは、メチル、メトキシ、塩素、シアノ、ニトロ又はメトキシカルボニルにより置換されていてよく、

An⁻ はアニオンを表す]

のシアニン色素は好ましい。

【0084】

$p = 1$ であり、かつ環 A が 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -メチル - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -メトキシ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -ニトロ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -クロロ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル又は 5 -メトキシカルボニル - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イルを表すことは殊に有利であり、環 A が 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イルを表すことは極めて殊に有利である。

【0085】

同様に、 $p = 0$ であり、かつ環 A がベンゾチアゾール - 2 -イル、5 -メトキシ - ベンゾチアゾール - 2 -イル、5 -クロロ - ベンゾチアゾール - 2 -イル、5 -シアノ - ベンゾチアゾール - 2 -イル、3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -メチル - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -メトキシ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -ニトロ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル、5 -クロロ - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イル又は 5 -メトキシカルボニル - 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イルを表すことは殊に有利であり、環 A がベンゾチアゾール - 2 -イル又は 3, 3 -ジメチル - 3H - インドール - 2 -イルを表すことは極めて殊に有利である。

【0086】

シアニン色素は自体公知の方法により製造されてよい。

【0087】

書き込まれる吸光性物質は、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 ($> 10\%$) を保証し、並びにフォーカスされた光で点状に照射した際に、光の波長が 360 ~ 460 nm、600 ~ 680 nm の範囲内にある場合に、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。

【0088】

このシアニン色素は、光学データ記録媒体上に、有利にスピンドルティング又は真空蒸着によって設けられる。このシアニン色素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。殊に種々のアニオンを有する色素を混合することもできる。この情報層は、シアニン色素の他に添加物、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してよい。

【0089】

同様に、別の色素、有利にシアニン色素との混合物が使用されてもよい。有利に、混合色素として、その m_{ax} と式(I)の色素の m_{ax_2} 又は m_{ax_3} とは 30 nm、有利に 20 nm、極めて殊に有利に 10 nm より広く離れていない色素が使用される。ここでは、例えばシアニン、ストレプトシアニン、ヘミシアニン、ジアザヘミシアニン、ヌルメチン、アナミン色素、ヒドラゾン色素、ジ - もしくはトリ(ヘト)アリールメタン色素、キサンテン色素、アジン色素(フェナジン、オキサジン、チアジン)のクラスからの色素か、又は例えばアゾ色素、アントラキノン色素、ニュートロシアニン、ポルフィリン又はフタロシアニンのクラスからの色素が挙げられる。上記色素は例えば H. Berneth, Cationic Dyes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 第6版から公知である。

【0090】

この光学データ記録媒体は、情報層の他に他の層、例えば金属層、誘電層、バリア層並びに保護層を有していることができる。金属層及び誘電層及び/又はバリア層は、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、アルミニウム等であってよい。誘電層は例えば二酸化ケイ素及び窒化ケイ素である。バリア層は誘

10

20

30

40

50

電層又は金属層である。保護層は、例えば光硬化性の、塗料、(感圧性)接着層及び保護シートである。

【0091】

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。

【0092】

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)。

【0093】

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、この表面上に光線で書き込み可能な少なくとも1つの情報層(3)(これは光線で、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。

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に保護層(2)、光線、有利にレーザー光で書き込み可能な少なくとも1つの情報層(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。

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に場合により保護層(2)、光線、有利にレーザー光で書き込み可能な少なくとも1つの情報層(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。

- 有利に透明な基板(1)を有し、この表面上に、光線、有利にレーザー光で書き込み可能な少なくとも1つの情報層(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。

【0094】

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)。

【0095】

本発明はさらに、青色光又は赤色光、特にレーザー光で書き込み可能な本発明による光学データ記録媒体に関する

次の実施例は本発明の対象を明確にする。

【実施例】

【0096】

実施例

実施例1

2-アミノ-5-ジイソプロピルアミノ-1,3,4-チアジアゾールとジメチルスルフェートとから製造された2-アミノ-3-メチル-5-ジイソプロピルアミノ-1,3,4-チアジアゾリウム-メトスルフェート8.1g及び1,3,3-トリメチル-2-メチレン-3H-インドール- -アルデヒド5gを、トルエン25mlとメタンスルホン酸2.3gとからなる混合物中で、水分離器上で12時間沸騰させた。冷却後、ヘキサン50mlを添加し、析出された油状物を分離した。この油状物を水200ml中に取り出した。水相をクロロホルム各200mlで3回抽出した。クロロホルム層を回転蒸発器上で蒸発させた。式

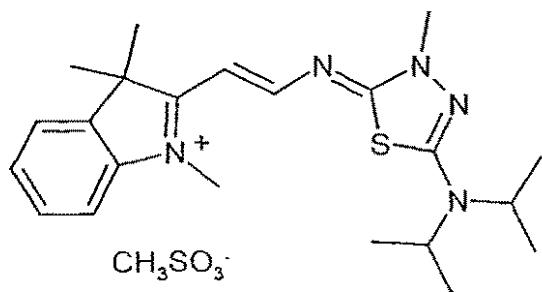
【0097】

【化21】

10

20

40



の赤色粉末 2.3 g (理論値の 19%) が得られた。 10

【0098】

溶融点 = 115

$m_a x$ (メタノール) = 544 nm
= 96235 1 / mol cm

$1/2 - 1/10$ (短波長端) = 36 nm
 $1/2 - 1/10$ (長波長端) = 13 nm

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

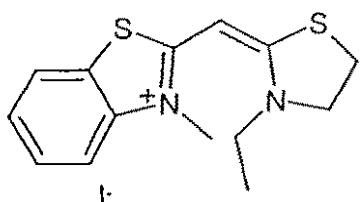
ガラス状被膜

実施例 2

2-メチルチオベンゾチアゾールとジメチルスルフェートとから製造された 1-メチル-2-メチルチオ-ベンゾチアゾリウム-メトスルフェート 3.1 g、及び 2-メチルチアゾリンとヨウ化エチルとから製造された 1-エチル-2-メチル-ヨウ化チアゾリニウム 2.6 g を、ピリジン 50 ml 中で 3 時間沸騰させた。冷却後、吸引濾過し、ピリジン 5 ml で洗浄し、乾燥させた。式 20

【0099】

【化 22】



の無色粉末 1.1 g (理論値の 27%) が得られた。 30

【0100】

溶融点 = 250 - 254

$m_a x$ (メタノール) = 384 nm
= 54621 1 / mol cm

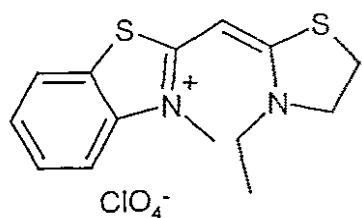
$1/2 - 1/10$ (長波長端) = 10 nm

溶解性: TFP (2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール) 中で 5% 40

上記生成物 0.4 g をメタノール 15 ml 中で、過塩素酸リチウム 0.1 g と、還流温度で 1 時間攪拌した。冷却後、吸引濾過し、メタノール 3 ml で洗浄し、乾燥させた。式

【0101】

【化 23】



の無色粉末 0.3 g (理論値の 80%) が得られた。

【0102】

溶融点 = 220 - 225

$\text{m}_{\text{a}} \times$ (メタノール) = 384 nm

= 56117 1 / mol cm

$1/2 - 1/10$ (長波長端) = 10 nm

溶解性 : TFP (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール) 中で 5%

ガラス状被膜

同様に適当なシアニン色素は以下の表に記載されている:

【0103】

【表1】

10

20

30

40

例			An ⁻	$\lambda_{\max}^{\text{1)}} / \text{nm}$	$\epsilon / \text{l/mol cm}$	$\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10} / \text{nm}$	$\Delta\lambda^{2)} / \text{nm}$	
3		-N=		ClO ₄ ⁻	383 ³⁾	33366	11 ⁴⁾	
4		-N=		BF ₄ ⁻	366 ³⁾	36195	9 ⁴⁾	
5		-CH=		ClO ₄	436 ³⁾	48882	27 ³⁾	
6		-CH=		ClO ₄ ⁻	463, 488 ³⁾	47439	19 ⁴⁾	
7		-N=		BF ₄ ⁻	400	75504	9 ⁴⁾	
8		-CH=		I ⁻	384	48321	11 ⁴⁾	
9		-CH=		ClO ₄ ⁻	384	55092	11 ⁴⁾	

【0104】

50

【表2】

例				An ⁻	λ _{max} /nm ¹⁾	ε / l/mol cm	λ _{1/2} λ _{1/10} /nm	Δλ ²⁾ /nm
10		-CH=		ClO ₄ ⁻	377	66525	8 ⁴⁾	
11		-CH=		ClO ₄ ⁻	386	36542	17 ⁴⁾	
12		-CH=		PF ₆ ⁻				
13		-CH=		Br ⁻				
14		-CH=		BF ₄ ⁻				
15		CN		BF ₄ ⁻				
16		-CH=		ClO ₄ ⁻				
17		CN		BF ₄ ⁻	501, 526 ⁵⁾	59851	38 ³⁾	
18		CN		I ⁻	501, 526 ⁶⁾	74405	38 ³⁾	

10

20

30

40

【0 1 0 5】

【表3】

例				An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}^{\text{a}}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{\text{b}}$ /nm
19					502, 526 ⁶⁾	46643		
20				Cl ⁻	508, 534 ⁶⁾	59054	42 ³⁾	
21				Cl ⁻	514 ⁶⁾	31169	52 ³⁾	
22				Cl ⁻	512, 534 ⁶⁾	69252	35 ³⁾	
23				CH ₃ SO ₃ ⁻	549 ⁵⁾			
24				BF ₄ ⁻	549 ⁵⁾	12662	10 ⁴⁾	
25				ClO ₄ ⁻	483	87150	31 ³⁾	
26				CH ₃ COO ⁻	484	79950	29 ³⁾	10
27				ClO ₄ ⁻				

【0 1 0 6】

【表4】

10

20

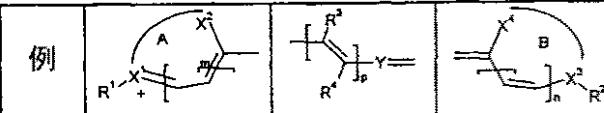
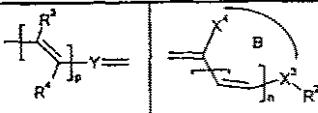
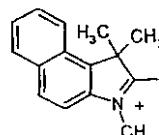
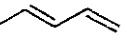
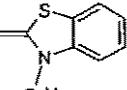
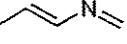
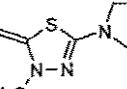
30

40

例				An ⁻	λ _{max} /nm ¹⁾	ε /l/mol cm	λ _{1/2²⁾}	Δλ ²⁾ /nm
28				ClO ₄ ⁻				
29				CH ₃ SO ₃ ⁻	555	15295 5	10 ⁴⁾	10
30				CH ₃ SO ₃ ⁻	539, 570		12 ⁴⁾	
31				BF ₄ ⁻	539, 570	79846	12 ⁴⁾	
32				BF ₄ ⁻				
33				PF ₆ ⁻				
34				I ⁻	590 ⁷⁾	17159 7	14 ⁴⁾	20
35				I ⁻	581 ⁷⁾	13564 2	18 ⁴⁾	30
36				I ⁻	588 ⁷⁾	20630 5	19 ⁴⁾	

【0 1 0 7】

【表 5】

例				An ⁻	λ_{\max} /nm ¹⁾	ε /l/mol cm	$\lambda_{1/2^-}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
37				BF ₄ ⁻				
38				BF ₄ ⁻				

1) 別に記載がない限りメタノール中

2) $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{塩化メチレン}} - \lambda_{\text{メタノール}}|$

3) 短波長側

4) 長波長側

5) メタノール／クロロホルム 1 : 1 中

6) アセトン中

7) NMP 中

10

20

30

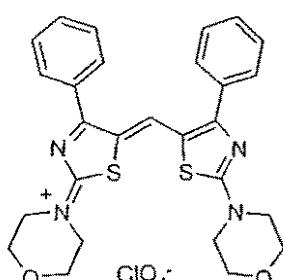
【0108】

実施例 3 9

室温で、例 2 4 からの色素 6 6 . 7 質量 % と、式

【0109】

【化 2 4】



の色素 3 3 . 3 質量 % とからなる 2 質量 % 溶液を、2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロパノール中で製造した。この溶液をスピンドルコートティングを用いて、プレグルーブド (pregr ooved) ポリカーボネート基板上に施与した。このプレグルーブドポリカーボネート基板を、射出成形によりディスクとして製造した。ディスクの寸法及びグループ構造の寸法は、通常 D V D - R のために使用されるものに相応していた。情報キャリアとしての色素層を有するディスクを金 1 2 0 nm で蒸着させ、引き続き金層上に Si O 2 0 0 nm を蒸着させた。引き続き、UV 硬化可能なアクリル塗料をスピンドルコートティングにより施与し、UV ランプを用いて硬化させた。ディスクを、光学ベンチ上に構成され、直線偏光を発生させるためのダイオードレーザー ($\lambda = 656 \text{ nm}$)、偏光に敏感なビームスプリッタ、 / 4 小片、及び開口数 N A = 0 . 6 を有する可動に懸吊された集束レンズ (アクチュエーターレンズ) からなる動的書き込み試験構造体を用いて試験した。ディスクの反射層から反射された光を、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偏光させ、

40

50

非点収差(astigmatisch)レンズを通して4象限検出器上にピント調節した。線速度V = 3.5 m / s 及び書き込み効率Pw = 21 mWの場合に、信号雑音比C/N = 42 dBを測定した。この場合、書き込み効率を振動パルスシーケンスとして示し、この場合このディスクを交互に上記の書き込み効率Pwで1 μsの間照射し、読み出し効率Pr = 0.6 mWで4 μsの間照射した。このディスクをそれ自体が1回回転するまで前記の振動パルスシーケンスで照射した。その後に、こうして得られたマークを読み出し効率Prで読み出し、上記の信号雑音比C/Nを測定した。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】光学データ記録媒体の構造を示す概略図。

10

【図2】光学データ記録媒体の構造を示す概略図。

【符号の説明】

【0111】

- 1 基板
- 2 保護層
- 3 情報層
- 4 保護層
- 5 接着層
- 6 カバー層

1 1 基板

20

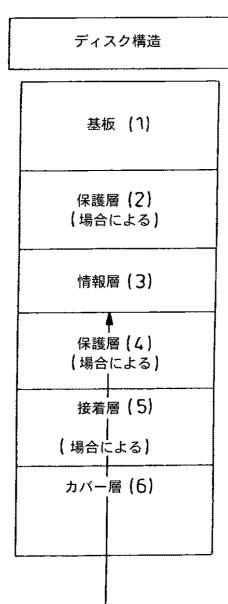
1 2 情報層

1 3 反射層

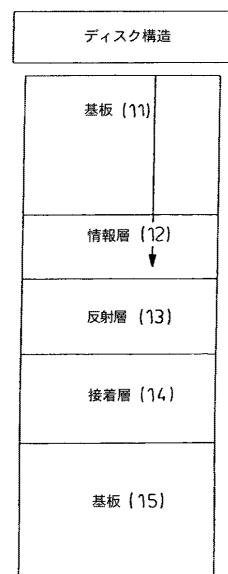
1 4 接着層

1 5 基板

【図1】



【図2】



【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
10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/080159 A1

(51) Internationale Patentklassifikation*: **G11B 7/24,**
C10B 23/02, 23/16, C07D 285/12, 277/10, 263/12,
21/170, 265/08, 279/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03065

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2002 (20.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 15 227.2 28. März 2001 (28.03.2001) DE
101 36 064.9 25. Juli 2001 (25.07.2001) DE
102 02 571.1 24. Januar 2002 (24.01.2002) 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);
BRÜDER, Friedrich-Karl [DE/DE]; En de Siep 34,
47802 Krefeld (DE); **HAESE, Wilfried** [DE/DE]; Osnauer Str. 32, 51519 Odenthal (DE); **HAGEN, Rainer** [DE/DE]; Domänenstraße 2a, 51373 Leverkusen (DE);
HASSENRÜCK, Karin [DE/DE]; Schlehenweg 28,
40468 Düsseldorf (DE); **KOSTROMINE, Serguej** [RU/DE]; Katharinenstr. 28, 53913 Sinsheim (DE); **LANDENBERGER, Peter** [DE/DE]; Lübecker Str. 1, 50668 Köln (DE); **OSER, Rafael** [DE/DE]; Buschstr. 171, 47800

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

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GII),
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, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: OPTICAL DATA CARRIER THAT CONTAINS A CYANINE DYE AS THE LIGHT-ABSORBING COMPOUND IN THE INFORMATION LAYER

(54) Bezeichnung: OPTISCHE DATENTRÄGER ENTHALTEND IN DER INFORMATIONSSCHICHT EINEN CYANINFARBSTOFF ALS LICHTABSORBIERENDE VERBINDUNG

A1 (57) Abstract: The invention relates to an optical data carrier that contains a preferably transparent substrate that is optionally already coated with one or more reflective layers, onto whose surface an information layer which can be written on with light, optionally one or more reflective layers and optionally a protective layer or a further substrate or a cover layer are applied. Said optical data carrier can be written on and read with blue, red or infrared light, preferably laser light, and the information layer comprises a light-absorbing compound and optionally a binder. The inventive data carrier is further characterized in that at least one cyanine dye is used as the light-absorbing compound.

(57) Zusammenfassung: Optischer 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, rotem oder 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 Cyaninfarbstoff verwendet wird.

WO 02/080159 A1

WO 02/080159 A1

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, ZL,
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,
CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchebericht

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 Cyaninfarbstoff als lichtabsorbierende Verbindung

Die Erfindung betrifft einen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der in der
5 Informationsschicht als lichtabsorbierende Verbindung einen Cyaninfarbstoff enthält,
sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die einmal beschreibbaren optischen Datenträger unter Verwendung von speziellen
10 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, sowie die Applikation der oben
genannten Farbstoffe auf ein Polymersubstrat, insbesondere Polycarbonat, durch
15 Spin-Coating oder Aufdampfen.

Die einmal beschreibbare Compact Disk (CD-R, 780 nm) erlebt in letzter Zeit ein
enormes Mengenwachstum und stellt das technisch etablierte System dar.
20 Aktuell wird 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 beschreibbare Format ist in diesem Falle die DVD-R.

25 Heute werden optische Datenspeicherformate, die blaue Laserdioden (Basis GaN, JP
08 191 171 oder Second Harmonic Generation SHG JP 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 er-
reichbare Speicherdichte hängt von der Fokusierung des Laserspots in der In-
formationsebene ab. Die Spotgröße skaliert dabei mit der Laserwellenlänge λ / NA.
30 NA ist 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 Daten speicher 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
10 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 kurzweligen Flanke des Absorptionspeaks des Farbstoffs liegt. Diese 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
15 Arbeitswellenlänge auf der kurzweligen Flanke und den roten und IR Bereich auf der langwelligen Flanke des Absorptionspeaks ausgedehnt.

- Neben den oben genannten optischen Eigenschaften muss die beschreibbare Informations schicht 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 Aufdampfen und/oder Sublimation beim nachfolgenden Überschichten mit metallischen oder dielektrischen Schichten im Vakuum Kristallisation der lichtabsorbierenden Substanzen verhindert 25 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 30 lichtabsorbierende Informationsschicht aufgebracht werden via Diffusion unscharfe Grenzflächen bilden und damit die Reflektivität ungünstig beeinflussen. Darüber

- 3 -

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, 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

15 Laserwellenlängenbereich von 340 bis 830 nm erfüllen.

Überraschender Weise wurde gefunden, dass lichtabsorbierende Verbindungen aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe das oben genannte Anforderungsprofil besonders gut erfüllen können.

20 Die Erfindung betrifft daher einen optischen Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektions-schichten 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, rotem oder infrarotem Licht, vorzugsweise Laser-licht, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Cyaninfarb-stoff verwendet wird.

25

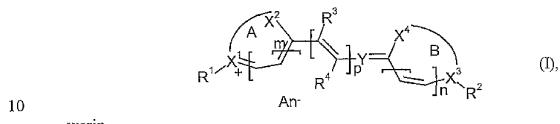
30

- 4 -

Die lichtabsorbierende Verbindung sollte vorzugsweise thermisch veränderbar sein. Vorzugsweise erfolgt die thermische Veränderung bei einer Temperatur <600°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur <400°C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur <300°C, insbesondere <200°C. Eine solche Veränderung kann beispielsweise eine Zersetzung oder chemische Veränderung des chromophoren Zentrums der lichtabsorbierenden Verbindung sein.

5

Bevorzugt ist ein Cyaninfarbstoff der Formel (I)



worin

X¹ und X³ für Stickstoff stehen oder

15 X¹-R¹ und X³-R² unabhängig voneinander für S stehen,

X² für O, S, N-R⁶, CR⁸ oder CR⁸R⁹ steht,

16 X⁴ für O, S, CR¹⁰ oder N-R⁷ steht,

20 Y für N oder C-R⁵ steht,

R¹, R², R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₇- bis C₁₆-Aralkyl stehen,

25 R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₁₆-Alkyl oder Cyano stehen oder

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 5 -

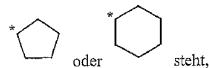
R¹ und R³ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn
m = 0 und p > 0 sind oder

5 R¹ und R⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn
m = 0 und p = 0 sind oder

R² und R⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn
n = 0 ist,

10 R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₅-Alkyl
stehen oder

CR⁸R⁹ für einen bivalenten Rest der Formeln



steht,

15 wobei von dem gestrichenen (*) Ringatom die beiden Bindungen ausgehen,

m und n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

20 p für 0, 1 oder 2 steht,

der Ring A unter Einschluss von X¹, X² und dem X¹ und X² verbindenden Rest
sowie der Ring B unter Einschluss von X³, X⁴ und dem X³ und X⁴ verbinden-
den Rest unabhängig voneinander für einen fünf- oder sechsgliedrigen
25 aromatischen oder quasiaromatischen oder teilhydrierten heterocyclischen
Ring stehen, die 1 bis 4 Heteroatome enthalten und/oder benz- oder
naphthaleniert und/oder durch nichtionische Reste substituiert sein können,
wobei die Ringe A und B vorzugsweise nicht gleich sind, und

- 6 -

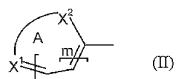
An⁻ für ein Anion steht.

Als nichtionische Reste kommen beispielsweise C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonyl, C₁- bis C₄-Alkylothio, C₁- bis C₄-Alkanoylamino, Benzoylamino, Mono- oder Di-C₁- bis C₄-Alkanoylamino in Frage.

Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- und heterocyclische Reste können gegebenenfalls weitere Reste wie Alkyl, Halogen, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Trialkylsilyl, Trialkylsiloxy oder Phenyl tragen, die Alkyl- und Alkoxyreste können geradkettig oder verzweigt sein, die Alkylreste können teil- oder perhalogeniert sein, die Alkyl- und Alkoxyreste können ethoxyliert oder propoxyliert oder silyliert sein, benachbarte Alkyl und/oder Alkoxyreste an Aryl- oder heterocyclischen Resten können gemeinsam eine drei- oder viergliedrige Brücke ausbilden und die heterocyclischen Reste können benzanneliert und/oder quaterniert sein.

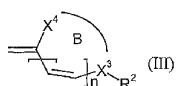
15

Besonders bevorzugt steht der Rest der Formel II



20 für Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Oxazolin-2-yl, Benzimidazol-2-yl, Imidazol-2-yl, Imidazolin-2-yl, Pyrrolin-2-yl, 3-H-Indol-2-yl, Benz[c,d]indol-2-yl, 2- oder 4-Pyridyl oder 2- oder 4-Chinolyl steht, wobei X¹ für N steht,
wobei die genannten Ringe jeweils durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor,
25 Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl, C₁- bis C₆-Alkylothio, C₁- bis C₆-Acylamino, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy oder C₆- bis C₁₀-Arylcarbonylamino substituiert sein können.

Besonders bevorzugt steht der Rest der Formel III



- 5 für Benzthiazol-2-yliden, Thiazol-2-yliden, Thiazolin-2-yliden, Isothiazol-3-yliden,
1,3,4-Thiadiazol-2-yliden, 1,2,4-Thiadiazol-5-yliden, Benzoxazol-2-yliden, Oxazol-
2-yliden, Oxazolin-2-yliden, 1,3,4-Oxadiazol-2-yliden, Benzimidazol-2-yliden,
Imidazol-2-yliden, Imidazolin-2-yliden, Pyrrolin-2-yliden, 1,3,4-Triazol-2-yliden, 3H-
Indol-2-yliden, Benz[c,d]indol-2-yliden, 2- oder 4-Pyridyl oder 2- oder 4-Chinolyl
10 steht, die an X³, das für N steht, den Rest R² tragen, der die oben angegebene
Bedeutung besitzt,
wobei die genannten Ringe jeweils durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor,
Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl, C₁- bis C₆-Alkylthio,
C₁- bis C₆-Acylamino, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, C₆- bis C₁₀-
15 Arylcarbonylamino, Mono- oder Di-C₁- bis C₆-Alkylamino, N-C₁- bis C₆-Alkyl-N-
C₆- bis C₁₀-Arylamino, Pyrrolidino, Morpholino oder Piperazino substituiert sein
können.

In einer besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyanin-
20 farbstoffen um solche der Formel (I),

worin

der Ring A und der Ring B für unterschiedliche Heterocyclen stehen.

25 In einer ebenfalls besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten
Cyaninfarbstoffen um solche der Formel (I),

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 8 -

worin

Y für N steht.

- 5 In einer ebenfalls besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um solche der Formel (I),

worin

- 10 Y für C-CN steht.

In einer ebenfalls besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um solche der Formel (I),

- 15 worin

p für 0 oder 1 steht.

- Als Anionen An⁻ kommen alle einwertigen Anionen oder ein Äquivalent eines mehrwertigen Anions oder ein Äquivalent eines oligo- oder polymeren Anions in Frage.
Vorzugsweise handelt es sich um farblose Anionen. Geeignete Anionen sind beispielsweise Chlorid, Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Perchlorat, Hexafluorosilicat, Hexafluorophosphat, Methosulfat, Ethosulfat, C₁- bis C₁₀-Alkansulfonat, C₁- bis C₁₀-Perfluoralkansulfonat, ggf. durch Chlor, Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy substituiertes
C₁- bis C₁₀-Alkanoat, gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₂₅-Alkyl, Perfluor-C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl oder Chlor substituiertes Benzol- oder Naphthalin- oder Biphenylsulfonat, gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl oder Chlor substituiertes Benzol- oder Naphthalin- oder Biphenyldisulfonat, gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, C₁- bis C₄-Alkyl, C₁- bis C₄-Alkoxy, C₁- bis C₄-Alkoxy carbonyl, Benzoyl, Chlorbenzoyl oder Toluoyl substituiertes Benzoat, das

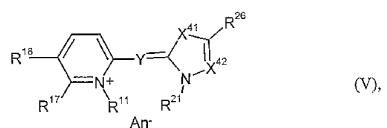
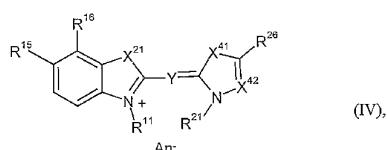
- 9 -

Anion der Naphthalindicarbonsäure, Diphenyletherdisulfonat, Tetraphenylborat, Cyanotriphenylborat, Tetra-C₁- bis C₂₀-alkoxyborat, Tetraphenoxyborat, 7,8- or 7,9-Dicarba-nido-undecaborat(1-) or (2-), die gegebenenfalls an den B- und/oder C-Atomen durch eine oder zwei C₁- bis C₁₂-Alkyl- oder Phenyl-Gruppen substituiert sind, Dodecahydro-dicarbadodecaborat(2-) oder B-C₁- bis C₁₂-Alkyl-C-phenyl-dodecahydro-dicarbadodecaborat(1-), Polystyrolsulfonat, Poly(meth)acrylat, Polyallylsulfonat.

Bevorzugt sind Bromid, Iodid, Tetrafluoroborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Tetradecansulfonat, Polystyrolsulfonat.

In einer ganz besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um solche der Formeln (IV) bis (XII)

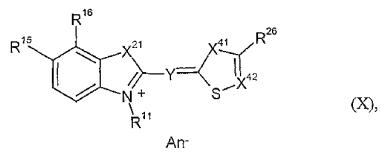
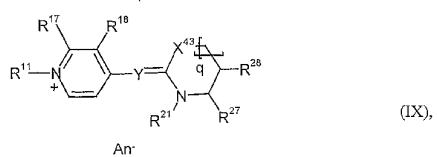
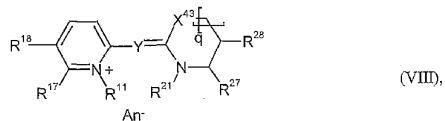
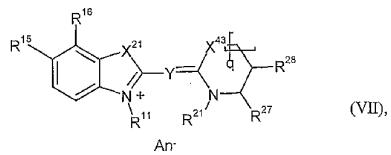
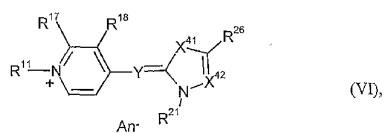
15



WO 02/080159

PCT/EP02/03065

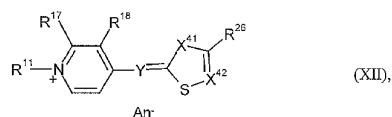
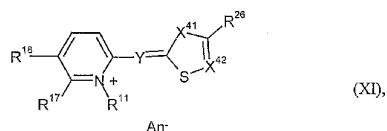
- 10 -



WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 11 -



worin

5

X²¹ für O, S, N-R¹² oder CR¹³R¹⁴ steht,X⁴¹ und X⁴³ unabhängig für O, S, N-R²² oder CR²³R²⁴ stehen,

10

X⁴² für N oder C-R²⁵ steht,

15 R¹¹, R¹², R²¹ und R²² unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Phenethyl, Cyclohexyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Cyanethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder einen Rest der Formel



stehen oder

20

R¹¹ und R²¹ für eine -(CH₂)₂- oder -(CH₂)₃-Brücke stehen,

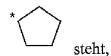
WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 12 -

R^{23} und R^{24} für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder

$CR^{23}R^{24}$ für einen bivalenten Rest der Formel



steht,

5

wobei von dem gesterten (*) Ringatom die beiden Bindungen ausgehen,

R^{15} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Methansulfonyl oder Aminosulfonyl steht,

10

R^{16} für Wasserstoff steht oder

R^{15} und R^{16} gemeinsam für eine $-CH=CH-CH=CH-$ -Brücke stehen oder

15

X^{21} und R^{16} zusammen für $*C=CH-CH=CH-$ stehen, wobei von dem gesterten (*) Atom zwei Bindungen ausgehen,

R^{17} und R^{18} für Wasserstoff oder gemeinsam für eine $-CH=CH-CH=CH-$ -Brücke stehen,

20

R^{25} für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxy-carbonyl oder Methylthio steht,

25

R^{26} für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Dimethylamino, Diethyl-amino, Dipropylamino, Dibutylamino, Pyrrolidino, Piperidino, N-Methyl-piperazino oder Morpholino steht oder

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 13 -

R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-S-(CH_2)_2-S-$ oder $-CH=CH-$
 $CH=CH$ -Brücke stehen, die durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro,
Methoxycarbonyl, Methansulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann,

5 R^{27} und R^{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen oder ge-
meinsam für eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4$ -Brücke stehen,

q für 0 oder 1 steht,

10 Y für CH, C-CN oder N steht und

An⁻ für Tetrafluoroborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Iodid, Rhodanid, Cyanat, Hydroxyacetat, Methoxyacetat, Lactat, Citrat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat
15 oder ein Äquivalent von Polystyrolsulfonat steht,

wobei im Fall der Cyaninfarbstoffe der Formel (IV) X^{21} und X^{41} nicht gleich sein
dürfen, wenn X^{42} für C-R²⁵ steht und R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine
20 -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen.

In herausragend bevorzugter Weise stehen in den Formeln (IV) bis (XII)

X^{21} für O oder S,

25 X^{41} für S oder C(CH₃)₂,

X^{42} für N oder C-R²⁵,

30 R²⁵ für Wasserstoff oder gemeinsam mit R²⁶ für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 14 -

 X^{43} für S oder CH_2 , R^{27} und R^{28} für Wasserstoff,

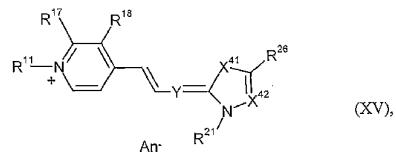
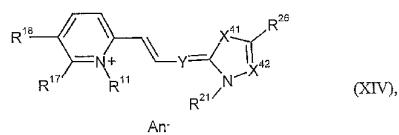
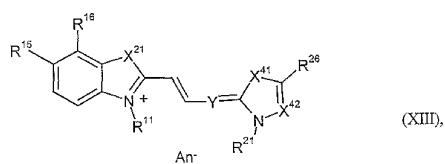
5 q für O und

Y für N oder CH_2 ,

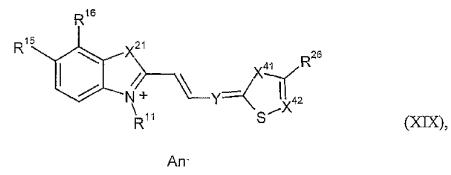
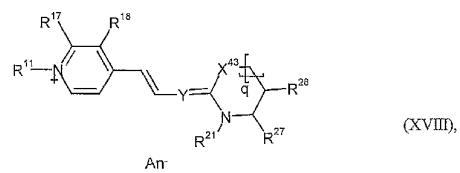
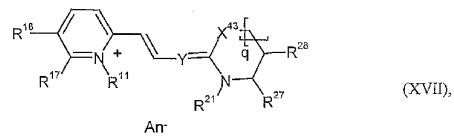
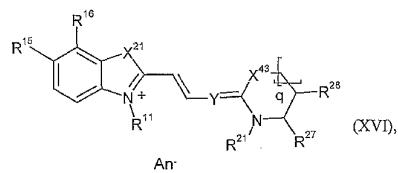
wobei die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

10

In einer ebenfalls ganz besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um solche der Formeln (XIII) bis (XXV)



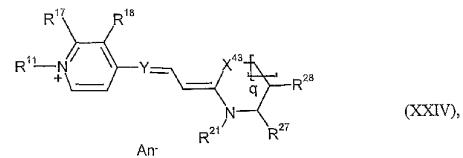
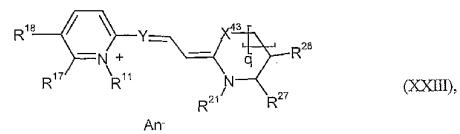
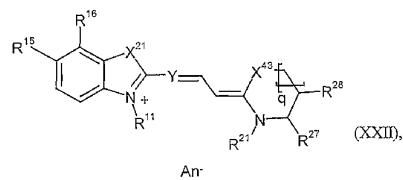
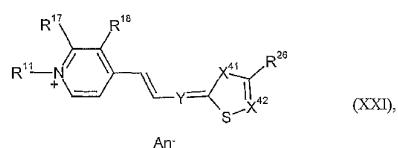
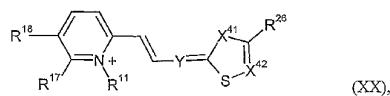
- 15 -



WO 02/080159

PCT/EP02/03065

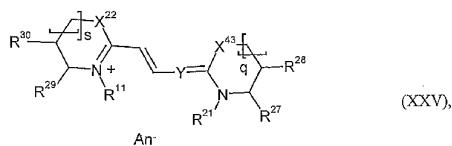
- 16 -



WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 17 -



worin

X²¹ für O, S, N-R¹² oder CR¹³R¹⁴ steht,

5

X²², X⁴¹ und X⁴³ unabhängig für O, S, N-R²² oder CR²³R²⁴ stehen,X⁴² für N oder C-R²⁵ steht,

- 10 R¹¹, R¹², R²¹ und R²² unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Phenethyl, Cyclohexyl, Chlorethyl, Cyanomethyl, Cyanethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder einen Rest der Formel

15



stehen,

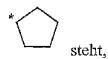
R²³ und R²⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder

20

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 18 -

 $CR^{23}R^{24}$ für einen bivalenten Rest der Formel

steht,

wobei von dem gestrichenen (*) Ringatom die beiden Bindungen ausgehen,

5

 R^{15} für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Methansulfonyl oder Aminosulfonyl steht, R^{16} für Wasserstoff steht oder

10

 R^{15} und R^{16} gemeinsam für eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke stehen oder X^{21} und R^{16} zusammen für $*C=CH-CH=CH-$ stehen, wobei von dem gestrichenen (*) Atom zwei Bindungen ausgehen,

15

 R^{17} und R^{18} für Wasserstoff oder gemeinsam für eine $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke stehen,

20

 R^{25} für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Chlor, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl oder Methylthio steht, R^{26} für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Pyrrolidino, Piperidino, N-Methylpiperazino oder Morpholino steht oder R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-S-(CH_2)_2-S-$ oder $-CH=CH-CH=CH-$ Brücke stehen, die durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl, Methansulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann,

25

30

- 19 -

R²⁷ bis R³⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen oder

R²⁷ und R²⁸ oder R²⁹ und R³⁰ gemeinsam für eine -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-Brücke stehen,

5 q und s unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht,

Y für CH, C-CN oder N steht und

An⁻ für Tetrafluoroborat, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Iodid, Rhodanid,
10 Cyanat, Hydroxyacetat, Methoxyacetat, Lactat, Citrat, Methansulfonat, Ethansulfonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat oder für ein Äquivalent von Polystyrolsulfonat steht,

15 wobei im Fall der Cyaninfarbstoffe der Formel (XIII) X²¹ und X⁴¹ vorzugsweise nicht gleich sind, wenn X¹² für C-R²⁵ steht, R²⁵ und R²⁶ gemeinsam für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen und Y für CH steht, und im Falle der Cyaninfarbstoffe der Formel (XXV) X²² und X⁴³ nicht gleich sein dürfen,
wenn q und s gleich sind und Y für CH steht.

20 In herausragend bevorzugter Weise stehen in den Formeln (XIII) bis (XXV)

X²¹ für O, S oder C(CH₃)₂,

25 X⁴¹ für S oder C(CH₃)₂,

X⁴² für N oder C-R²⁵,

R²⁵ für Wasserstoff oder gemeinsam mit R²⁶ für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke,

30 X²² und X⁴³ unabhängig voneinander für S oder CH₂,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 20 -

 R^{27} bis R^{30} für Wasserstoff,

q und s für 0 und

5

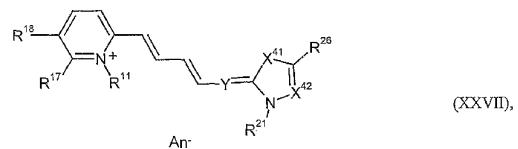
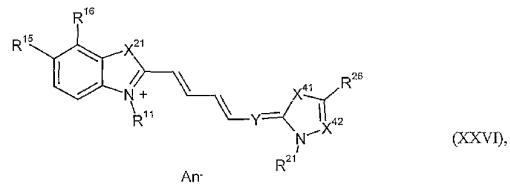
Y für N, CH oder C-CN,

wobei die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen,

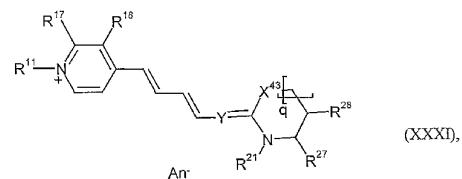
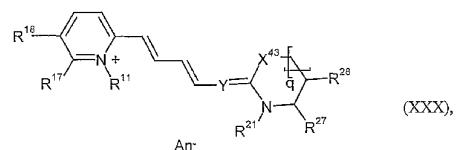
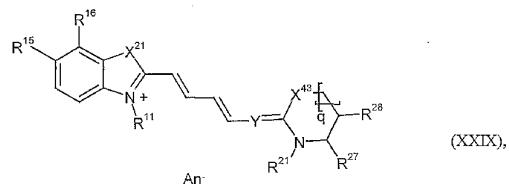
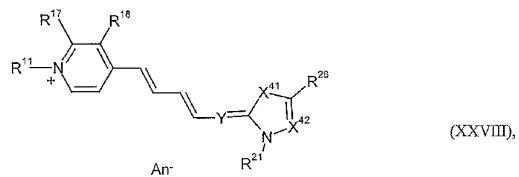
10 wobei im Fall der Cyaninfarbstoffe der Formel (XIII) X^{21} und X^{41} vorzugsweise nicht gleich sind, wenn X^{42} für C- R^{25} steht, R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen und Y für CH steht, und im Falle der Cyaninfarbstoffe der Formel (XXV) X^{22} und X^{43} nicht gleich sein dürfen, wenn Y für CH steht.

15

In einer ebenfalls ganz besonders bevorzugten Form handelt es sich bei den verwendeten Cyaninfarbstoffen um solche der Formeln (XXVI) bis (XXXVII)



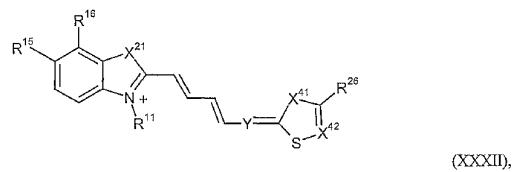
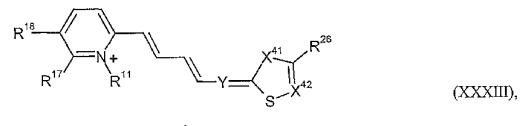
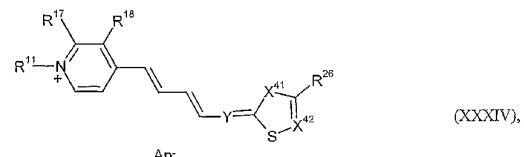
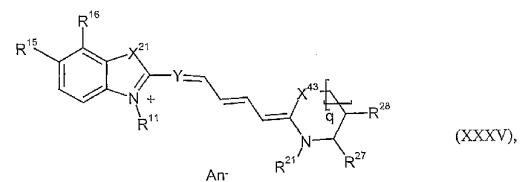
- 21 -



WO 02/080159

PCT/EP02/03065

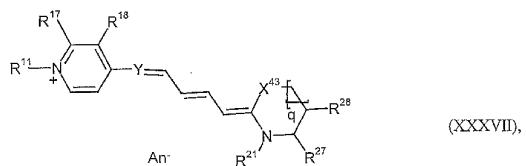
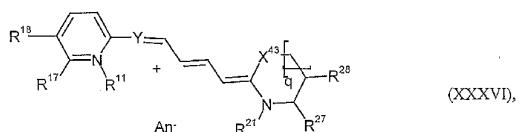
~ 22 ~

An⁺An⁺An⁺An⁺

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

~ 23 ~



worin

X²¹ für O, S, N-R¹² oder CR¹³R¹⁴ steht,

5

X⁴¹ und X⁴³ unabhängig für O, S, N-R²² oder CR²³R²⁴ stehen,X⁴² für N oder C-R²⁵ steht,

- 10 R¹¹, R¹², R²¹ und R²² unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Benzyl, Phenethyl, Cyclohexyl, Chlorethyl, Cyanmethyl, Cyanethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl oder einen Rest der Formel

15



stehen,

WO 02/080159

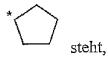
PCT/EP02/03065

- 24 -

R²³ und R²⁴ für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen oder

CR²³R²⁴ für einen bivalenten Rest der Formel

5



steht,

wobei von dem gestrichenen (*) Ringatom die beiden Bindungen ausgehen,

R¹⁵ für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro, Methoxycarbonyl,
10 Methansulfonyl oder Aminosulfonyl steht,

R¹⁶ für Wasserstoff steht oder

R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen oder

15 X²¹ und R¹⁶ zusammen für *C=CH-CH=CH- stehen, wobei von dem gestrichenen (*) Atom zwei Bindungen ausgehen,

R¹⁷ und R¹⁸ für Wasserstoff oder gemeinsam für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke
20 stehen,

R²⁵ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Chior, Cyano, Methoxycarbonyl, Ethoxy-
carbonyl oder Methylthio steht,

25 R²⁶ für Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, Cyano,
Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylthio, Dimethylamino, Diethyl-
amino, Dipropylamino, Dibutylamino, Pyrrolidino, Piperidino, N-Methyl-
piperazino oder Morpholino steht oder

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 25 -

R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-S-(CH_2)_2-S-$ oder $-CH=CH-$
 $CH=CH$ -Brücke stehen, die durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro,
 Methoxycarbonyl, Methansulfonyl oder Aminosulfonyl substituiert sein kann,

5 R^{27} und R^{28} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen oder ge-
 meinsam für eine $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4$ -Brücke stehen,

q für 0 oder 1 steht,

10 Y für CH, C-CN oder N steht und

An⁻ für Tetrafluoroborat, Perchlort, Hexafluorophosphat, Iodid, Rhodanid,
 Cyanat, Hydroxyacetat, Methoxyacetat, Lactat, Citrat, Methansulfonat, Ethansulphonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Butylbenzolsulfonat, Chlorbenzolsulfonat, Dodecylbenzolsulfonat, Naphthalinsulfonat oder für ein Äquivalent von Polystyrolsulfonat steht,
 15

wobei im Fall der Cyaninfarbstoffe der Formel (XXVI) X^{21} und X^{41} vorzugsweise
 nicht gleich sind, wenn X^{42} für $C-R^{25}$ steht, R^{25} und R^{26} gemeinsam für eine
 20 $-CH=CH-CH=CH$ -Brücke stehen und Y für CH steht.

In herausragend bevorzugter Weise sind die Formeln (XXVI) bis (XXVIII) und
 (XXXII) bis (XXXIV),

25 worin

X^{21} für O, S oder $C(CH_3)_2$ steht,

X^{41} für S oder $C(CH_3)_2$ steht,

30

X^{42} für N oder $C-R^{25}$ steht,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 26 -

R²⁵ für Wasserstoff steht oder gemeinsam mit R²⁶ für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen,

5 X⁴⁵ für S oder CH₂ steht,

R²⁷ und R²⁸ für Wasserstoff stehen,

q für O steht und

10 Y für N, CH oder C-CN steht,

wobei die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen,

15 wobei im Fall der Cyaninfarbstoffe der Formel (XXVII) X²¹ und X⁴¹ vorzugsweise nicht gleich sind, wenn X⁴² für C-R²⁵ steht, R²⁵ und R²⁶ gemeinsam für eine -CH=CH-CH=CH-Brücke stehen und Y für CH steht.

20 Für einen erfahrungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines blauen Lasers beschrieben und gelesen wird, sind solche Cyaninfarbstoffe bevorzugt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ im Bereich 340 bis 410 nm liegt, wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 1}$ die Hälfte des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 1}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 1}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 1}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 50 nm auseinander liegen. Bevorzugt weist ein solcher Cyaninfarbstoff bis zu einer Wellenlänge von 500 nm, besonders bevorzugt 550 nm, ganz besonders bevorzugt 600 nm, kein längerwelliges Maximum $\lambda_{\max 2}$ auf.

25 30

- 27 -

Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ von 345 bis 400 nm.

5 Besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ von 350 bis 380 nm.

Ganz besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ von 360 bis 370 nm.

10 Bevorzugt liegen bei diesen Resten F $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 40 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als 30 nm, ganz besonders bevorzugt nicht weiter als 10 nm auseinander.

15 In diesem Sinne geeignete Farbstoffe sind solche der Formeln (IV) bis (VI) und (X) bis (XII), worin Y für N steht, sowie solche der Formeln (VII) bis (IX), worin Y für CH steht.

20 Für einen erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines blauen Lasers beschrieben und gelesen wird, sind auch solche Cyaninfarbstoffe bevorzugt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ im Bereich 420 bis 550 nm liegt, wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der kurzweligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ die Hälfte des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der kurzweligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 50 nm aus-
25 einander liegen. Bevorzugt weist ein solcher Cyaninfarbstoff bis zu einer Wellenlänge von 350 nm, besonders bevorzugt bis zu 320 nm, ganz besonders bevorzugt bis zu 290 nm, kein kürzerwelliges Maximum $\lambda_{\max 1}$ auf.

- 28 -

Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 410 bis 530 nm.

5 Besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 420 bis 510 nm.

Ganz besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 430 bis 500 nm.

10 Bevorzugt liegen bei diesen Cyaninfarbstoffen $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 40 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als 30 nm, ganz besonders bevorzugt nicht weiter als 20 nm auseinander.

15 In diesem Sinne geeignete Farbstoffe sind solche der Formeln (IV) bis (VI) und (X) bis (XII), worin Y für CH steht, sowie solche der Formeln (XIII) bis (XXIV).

Für einen erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines roten Lasers beschrieben und gelesen wird, sind solche Cyaninfarbstoffe bevorzugt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ im Bereich 500 bis 650 nm liegt,
20 wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ die Hälfte des Extinktionswerte bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der langwelligen Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 2}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 2}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 50 nm auseinander liegen. Bevorzugt weist ein solcher Cyaninfarbstoff bis zu einer Wellenlänge von 750 nm, besonders bevorzugt bis zu 800 nm, ganz besonders bevorzugt bis zu 850 nm, kein längerwelliges Maximum $\lambda_{\max 3}$ auf.
25

30 Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 530 bis 630 nm.

Besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 550 bis 620 nm.

5 Ganz besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ von 580 bis 610 nm.

Bevorzugt liegen bei diesen Cyaninfarbstoffen $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 40 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als 30 nm, ganz
10 besonders bevorzugt nicht weiter als 20 nm auseinander.

In diesem Sinne geeignete Farbstoffe sind solche der Formeln (XIII) bis (XV) und (XIX) bis (XXI).

15 Für einen erfindungsgemäßen einmal beschreibbaren optischen Datenträger, der mit dem Licht eines infraroten Lasers beschrieben und gelesen wird, sind solche Cyaninfarbstoffe bevorzugt, deren Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 3}$ im Bereich 650 bis 810 nm liegt, wobei die Wellenlänge $\lambda_{1/2}$, bei der die Extinktion in der langwelligeren Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 3}$ die Hälfte des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 3}$ beträgt, und die Wellenlänge $\lambda_{1/10}$, bei der die Extinktion in der langwelligeren Flanke des Absorptionsmaximums der Wellenlänge $\lambda_{\max 3}$ ein Zehntel des Extinktionswerts bei $\lambda_{\max 3}$ beträgt, vorzugsweise jeweils nicht weiter als 50 nm aus
20 einander liegen.

25 Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 3}$ von 660 bis 790 nm.

Besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 3}$ von 670 bis 760 nm.

30

- 30 -

Ganz besonders bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe mit einem Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}2}$ von 680 bis 740 nm.

5 Bevorzugt liegen bei diesen Cyaninfarbstoffen $\lambda_{1/2}$ und $\lambda_{1/10}$, so wie sie oben definiert sind, nicht weiter als 40 nm, besonders bevorzugt nicht weiter als 30 nm, ganz besonders bevorzugt nicht weiter als 20 nm auseinander.

In diesem Sinne geeignete Farbstoffe sind solche der Formeln (XXV) bis (XXVII) und (XXXI) bis (XXXIII),

10

Die Cyaninfarbstoffe weisen beim Absorptionsmaximum $\lambda_{\text{max}2}$ einen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon > 40000 \text{ l/mol cm}$, bevorzugt $> 60000 \text{ l/mol cm}$, besonders bevorzugt $> 80000 \text{ l/mol cm}$, ganz besonders bevorzugt $> 100000 \text{ l/mol cm}$ auf.

15

Die Absorptionsspektren werden beispielsweise in Lösung gemessen.

20

Geeignete Cyaninfarbstoffe mit den geforderten spektralen Eigenschaften sind insbesondere solche, bei denen die Dipolmomentänderung $\Delta\mu = |\mu_g - \mu_{ag}|$, d. h. die positive Differenz der Dipolmomente im Grundzustand und ersten angeregten Zustand, möglichst klein ist, vorzugsweise $< 5 \text{ D}$, besonders bevorzugt $< 2 \text{ D}$. Ein Verfahren zur Ermittlung solcher Dipolmomentänderung $\Delta\mu$ ist beispielsweise in F. Würthner et al., Angew. Chem. 1997, 109, 2933 und in der dort zitierten Literatur angegeben. Eine geringe Solvatochromie (Methanol/Methylenchlorid) ist ebenfalls ein geeignetes Auswahlkriterium. Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe, deren Solvatochromie $\Delta\lambda = |\lambda_{\text{Methylenchlorid}} - \lambda_{\text{Methanol}}|$, d. h. die positive Differenz der Absorptionswellenlängen in den Lösungsmitteln Methylenchlorid und Methanol, $< 25 \text{ nm}$, besonders bevorzugt $< 15 \text{ nm}$, ganz besonders bevorzugt $< 5 \text{ nm}$ ist.

25

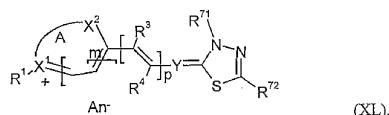
WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 31 -

Cyaninfarbstoffe der Formel (I) sind teilweise bekannt, z. B. aus DE-P 883 025, DE-OS 1 070 316, DE-OS 1 170 569, J. Chem. Soc. 1951, 1087, Ann. Soc. Chim. Pol. 1963, 225.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Cyaninfarbstoffe der Formel



worin

10 R⁷¹ für C₁- bis C₁₆-Aikyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₇- bis C₁₆-Aralkyl steht,

15 R⁷² für C₁- bis C₁₆-Alkoxy, C₁- bis C₁₆-Alkylthio, Bis-C₁- bis C₁₆-Dialkylamino, N-C₁- bis C₁₆-Alkyl-N-C₆- bis C₁₆-Arylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Piperazino oder Morpholino steht,

Y für N steht und

20 die anderen Reste die oben bei Formel (I) angegebenen Bedeutungen besitzen.

Beverzugt sind Cyaninfarbstoffe der Formel (XL),

worin

25 R¹ und R⁷¹ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Benzyl stehen,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 32 -

R^{72} für Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht,

Y für N steht,

5

p für 0 oder 1 steht,

R^3 und R^4 für Wasserstoff stehen und

10 der Ring A für Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Pyrrolin-2-yl oder 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl steht, wobei Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Benzoxazol-2-yl und 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl durch Methyl, Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro oder Methoxycarbonyl substituiert sein können, und

15

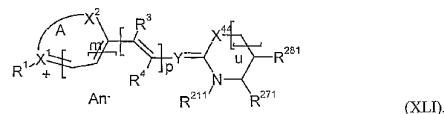
An^- für ein Anion steht.

Besonders bevorzugt ist p = 1 und der Ring A steht für 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methoxy-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-

20 Nitro-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Chlor-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl oder 5-Methoxycarbonyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, ganz besonders bevorzugt für 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Cyaninfarbstoffe der Formel:

25



worin

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 33 -

R²¹¹ für C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₇- bis C₁₆-Aralkyl steht,

5 X⁴⁴ für S, O oder CH steht,

R²⁷¹ und R²⁸¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₅-Alkyl stehen
oder gemeinsam für eine -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen,

10 u für 0 oder 1 steht,

Y für CH steht und

die anderen Reste die oben bei Formel (I) angegebenen Bedeutungen besitzen.

15 Bevorzugt sind Cyaninfarbstoffe der Formel (XLI),
worin

20 R¹ und R²¹¹ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder Benzyl
stehen,

X⁴⁴ für S oder CH steht,

25 R²⁷¹ und R²⁸¹ für Wasserstoff stehen,

u für 0 oder 1 steht,

p für 0 oder 1 steht,

30 R³ und R⁴ für Wasserstoff stehen und

der Ring A für Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoazol-2-yl, Pyrrol-2-yl oder 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl steht, wobei Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Benzoazol-2-yl und 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl durch Methyl, 5 Methoxy, Chlor, Cyano, Nitro oder Methoxycarbonyl substituiert sein können, und

An⁻ für ein Anion steht.

10 Besonders bevorzugt ist p = 1 und der Ring A steht für 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methoxy-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Nitro-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Chlor-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl oder 5-Methoxycarbonyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, ganz besonders bevorzugt für 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl.

15 Ebenfalls besonders bevorzugt ist p = 0 und der Ring A steht für Benzthiazol-2-yl, 5-Methoxy-benzthiazol-2-yl, 5-Chlor-benzthiazol-2-yl, 5-Cyano-benzthiazol-2-yl, 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Methoxy-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Nitro-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, 5-Chlor-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl oder 5-Methoxycarbonyl-3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl, ganz besonders bevorzugt für Benzthiazol-2-yl oder 3,3-Dimethyl-3H-indol-2-yl.

Die Cyaninfarbstoffe können nach ansich bekannten Verfahren hergestellt werden.

25 Die beschriebenen lichtabsorbierenden Substanzen garantieren eine gentigend hohe Reflektivität (>10 %) des optischen Datenträgers im unbeschriebenen Zustand sowie eine genügend hohe Absorption zur thermischen Degradation der Informations- schicht bei punktueller Beleuchtung mit fokussiertem Licht, wenn die Lichtwellen- länge im Bereich von 360 bis 460 nm und 600 bis 680 nm liegt. Der Kontrast 30 zwischen beschriebenen und unbeschriebenen Stellen auf dem Datenträger wird durch die Reflektivitätsänderung der Amplitude als auch der Phase des einfallenden

Lichts durch die nach der thermischen Degradation veränderten optischen Eigen-schaften der Informationsschicht realisiert.

Die Cyaninfarbstoffe werden auf den optischen Datenträger vorzugsweise durch
5 Spin-coaten oder Vakuumbedämpfung aufgebracht. Die Cyaninfarbstoffe können untereinander oder aber mit anderen Farbstoffen mit ähnlichen spektralen Eigen-schaften gemischt werden. Insbesondere können auch Farbstoffe mit verschiedenen Anionen gemischt werden. Die Informationsschicht kann neben den Cyaninfarbstoffen Additive enthalten wie Bindemittel, Netzmittel, Stabilisatoren, Verdünner
10 und Sensibilisatoren sowie weitere Bestandteile.

Ebenfalls können auch Mischungen mit anderen, vorzugsweise kationischen Farbstoffen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Mischfarbstoffe solche eingesetzt, deren λ_{max} sich von dem $\lambda_{\text{max}2}$ bzw. $\lambda_{\text{max}3}$ der Farbstoffe der Formel (I)
15 um nicht mehr als 30nm, bevorzugt um nicht mehr als 20nm, ganz besonders bevorzugt um nicht mehr als 10 nm unterscheidet. Zu nennen sind hier beispielsweise Farbstoffe aus den Klassen der Cyanine, Streptocyanine, Hemicyanine, Diazahemicyanine, Nullmethine, Enaminfarbstoffe, Hydrazonfarbstoffe, Di- oder Tri(het)arylmethanfarbstoffe, Xanthanfarbstoffe, Azinfarbstoffe (Phenazine,
20 Oxazine, Thiazine) oder beispielsweise aus den Klassen der Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Neutrocyanine, Porphyrine oder Phthalocyanine. Solche Farbstoffe sind beispielsweise bekannt aus H. Berneth, Cationic Dyes in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 6th edition.

25 Der optische Datenspeicher kann neben der Informationsschicht weitere Schichten wie Metallschichten, dielektrische Schichten, Barrierschichten sowie Schutz-schichten tragen. Metalle und dielektrische und/oder Barriere-Schichten dienen u. a. zur Einstellung der Reflektivität und des Wärmehaushalts. Metalle können je nach Laserwellenlänge Gold, Silber, Aluminium u. a. sein. Dielektrische Schichten sind
30 beispielsweise Siliziumdioxid und Siliciumnitrid. Barrierschichten sind di-

- 36 -

elektrische oder Metall-Schichten. Schutzschichten sind, beispielsweise photohärtbare, Lacke, (drucksensitive) Kleberschichten und Schutzfolien.

Drucksensitive Kleberschichten bestehen hauptsächlich aus Acrylklebern. Nitto 5 Denko DA-8320 oder DA-8310, in Patent JP-A 11-273147 offengelegt, können beispielsweise für diesen Zweck verwendet werden.

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).

Vorzugsweise kann der Aufbau des optischen Datenträgers:

- 15 - 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), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 20 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 25 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- 30 -

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 37 -

- ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (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

Die Erfindung betrifft weiterhin mit blauem oder rotem Licht, insbesondere Laserlicht beschriebene erfundungsgemäße optische Datenträger.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung.

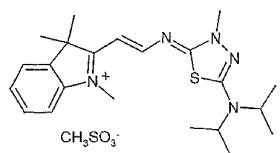
WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 38 -

Beispiele**Beispiel 1**

- 5 8,1 g 2-Amino-3-methyl-5-diisopropylamino-1,3,4-thiadiazolium-methosulfat, hergestellt aus 2-Amino-5-diisopropylamino-1,3,4-thiadiazol und Dimethylsulfat, und 5 g 1,3,3-Trimethyl-2-methylen-3H-indol- ω -aldehyd wurden in einer Mischung aus 25 ml Toluol und 2,3 g Methansulfinsäure 12 h am Wasserauskreiser gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 50 ml Hexan zugesetzt und das abgeschiedene Öl abgetrennt. Dieses wurde in 200 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 200 ml Chlorform extrahiert. Die Chloroformphase wurde einrotiert. Man erhielt 2,3 g (19 % d. Th.) eines roten Pulvers der Formel



15

Schmp. = 115°C

 λ_{max} (Methanol) = 544 nm ϵ = 96235 l/mol cm $\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (kurzwellige Flanke) = 36 nm

20

 $\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 13 nm

Löslichkeit: >2 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

glasartiger Film

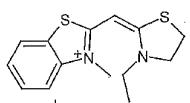
WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 39 -

Beispiel 2

3,1 g 1-Methyl-2-methylthio-benzthiazolium-methosulfat, hergestellt aus 2-Methyl-thiobenzthiazol und Dimethylsulfat, und 2,6 g 1-Ethyl-2-methyl-thiazolinium-iodid,
 5 hergestellt aus 2-Methylthiazolin und Ethyliodid, wurden in 50 ml Pyridin 3 h gekocht. Nach dem abkühlen wurde abgesaugt, mit 5 ml Pyridin gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1,1 g (27 % d. Th.) eines farblosen Pulvers der Formel



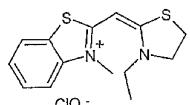
10

Schmp. = 250-254°C

 λ_{max} (Methanol) = 384 nm ϵ = 54621 l/mol cm $\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 10 nm

15 Löslichkeit: 5 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

0,4 g des obigen Produkts wurden in 15 ml Methanol mit 0,1 g Lithiumperchlorat 1 h bei Rückflusstemperatur verrichtet. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit 3 ml Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 0,3 g (80 % d. Th.) eines
 20 farblosen Pulvers der Formel



Schmp. = 220-225 °C

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 40 -

 λ_{\max} (Methanol) = 384 nm $\epsilon = 56117 \text{ l/mol cm}$ $\lambda_{1/2} - \lambda_{1/10}$ (langwellige Flanke) = 10 nm

Löslichkeit: 5 % in TFP (2,2,3,3-Tetrafluorpropanol)

5 glasartiger Film

Ebenfalls geeignete Cyaninfarbstoffe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Beispiel				An ⁻	λ_{\max} /nm ³⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
3		-N=		ClO ₄ ⁻	383 ³⁾	33366	11 ⁴⁾	
4		-N=		BF ₄ ⁻	366 ³⁾	36195	9 ⁴⁾	
5		-CH=		ClO ₄ ⁻	436 ³⁾	48882	27 ⁵⁾	
6		-CH=		ClO ₄ ⁻	463, 488 ³⁾	47439	19 ⁶⁾	
7		-N=		BF ₄ ⁻	400	75504	9 ⁴⁾	
8		-CH=		Γ	384	48321	11 ³⁾	
9		-CH=		ClO ₄ ⁻	384	55092	11 ³⁾	

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 41 -

Beispiel				An ⁻	λ_{\max} /nm ^{a)}	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{1/2}^{(1)}$ $\lambda_{1/10}$ /nm	$\Delta\lambda^{(2)}$ /nm
10		-CH=		ClO ₄ ⁻	377	66525	8 ^{b)}	
11		-CH=		ClO ₄ ⁻	386	36542	17 ^{b)}	
12		-CH=		PF ₆ ⁻				
13		-CH=		Br ⁻				
14		-CH=		BF ₄ ⁻				
15		CN		BF ₄ ⁻				
16		-CH=		ClO ₄ ⁻				
17		CN		BF ₄ ⁻	501, 526 ^{b)}	59851	38 ^{b)}	
18		CN		BF ₄ ⁻	501, 526 ^{b)}	74405	38 ^{b)}	

- 42 -

Beispiel				An ⁻	λ_{max} ³⁾ / nm	ε / l/mol cm	λ_{102} / nm	λ_{110} / nm	$\Delta\lambda^{2)}$ / nm
19					502, 526 ⁴⁾	46643			
20					508, 534 ⁶⁾	59054	42 ³⁾		
21					514 ⁶⁾	31169	52 ³⁾		
22					512, 534 ⁶⁾	69252	35 ³⁾		
23					549 ³⁾				
24					549 ³⁾	12662	10 ⁴⁾		
25					483	87150	31 ³⁾		
26					484	79950	29 ³⁾	10	
27									

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

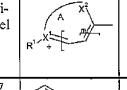
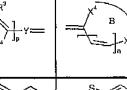
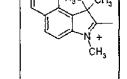
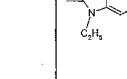
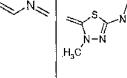
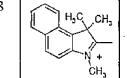
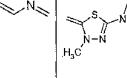
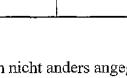
- 43 -

Bei-spiel			An ⁻	$\lambda_{max}^{1)}$ /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	$\lambda_{125^{\circ}}$ λ_{110} /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
28				ClO ₄ ⁻			
29				CH ₃ SO ₃ ⁻	555 5	15295 10 ⁴⁾	
30				CH ₃ SO ₃ ⁻	539, 570	12 ⁴⁾	
31				BF ₄ ⁻	539, 570	79846 12 ⁴⁾	
32				BF ₄ ⁻			
33				PF ₆ ⁻			
34				I ⁻	590 ⁷⁾ 7	17159 14 ⁴⁾	
35				I ⁻	581 ⁷⁾ 2	13564 18 ⁴⁾	
36				I ⁻	588 ⁷⁾ 5	20630 19 ⁴⁾	

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 44 -

Bei-spie1				An ⁻	λ_{max} /nm ¹⁾	ϵ /l/mol cm	λ_{1B^*} λ_{1A^*} /nm	$\Delta\lambda^{2)}$ /nm
37				BF ₄ ⁻				
38				BF ₄ ⁻				

1) in Methanol, wenn nicht anders angegeben.

2) $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Methylenechlorid}} - \lambda_{\text{Methanol}}$

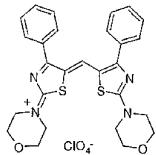
- 5 3) auf der kurzwelligen Flanke
 4) auf der langwelligen Flanke
 5) in Methanol/Chloroform 1:1
 6) in Aceton
 7) in NMP

10

Beispiel 39

Es wurde bei Raumtemperatur eine 2 gew.-%ige Lösung bestehend aus 66,7 Gew.-%

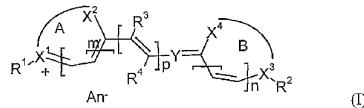
15 des Farbstoffs aus Beispiel 24 und 33,3 Gew.-% des Farbstoffs der Formel



in 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol hergestellt. Diese Lösung wurde mittels Spin Coating auf ein pregrooved Polycarbonat-Substrat appliziert. Das pregrooved Polycarbonat-Substrat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Die Dimensionen der Disk und der Groove-Struktur entsprachen denen, die üblicherweise für DVD-R verwendet werden. Die Disk mit der Farbstoffschicht als Informationsträger wurde mit 120 nm Gold und nachfolgend auf die Goldschicht mit 200 nm SiO bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack durch Spin Coating appliziert und mittels UV-Lampe ausgehärtet. Die Disk wurde mit einem dynamischen Schreibtestaufbau, der auf einer optischen Bank aufgebaut war, bestehend aus einem Diodenlaser ($\lambda = 656$ nm), zur Erzeugung von linearpolarisiertem Licht, einem polarisationsempfindlichen Strahlteiler, einem $\lambda/4$ -Plättchen und einer beweglich aufgehängten Sammellinse mit einer numerischen Apertur $NA = 0,6$ (Aktuatorlinse) getestet. Das von der Reflexionsschicht der Disk reflektierte Licht wurde mit Hilfe des oben erwähnten polarisationsempfindlichen Strahlteilers aus dem Strahlengang auskoppelt und durch eine astigmatische Linse auf einem Vierquadrantendetektor fokussiert. Bei einer Lineargeschwindigkeit $V = 3,5$ m/s und einer Schreibleistung $P_w = 21$ mW wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis $C/N = 42$ dB gemessen. Die Schreibleistung wurde hierbei als oszillierende Pulsfolge aufgebracht, wobei die Disk abwechselnd 1 μ s lang mit der oben erwähnten Schreibleistung P_w bestrahlt wurde und 4 μ s lang mit der Leseleistung $P_r \approx 0,6$ mW. Die Disk wurde solange mit dieser oszillierenden Pulsfolge bestrahlt, bis sie sich ein Mal um sich selbst gedreht hatte. Danach wurde die so erzeugte Markierung mit der Leseleistung P_r ausgelesen und das oben erwähnte Signal-Rausch-Verhältnis C/N gemessen.

Patentansprüche

1. Optischer 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, rotem oder 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 Cyaninfarbstoff verwendet wird.
- 5
- 10
2. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyaninfarbstoff der Formel (I)
- 15



20 entspricht,
worin

- X¹ und X³ für Stickstoff stehen oder
- 25 X¹-R¹ und X³-R² unabhängig voneinander für S stehen,
- X² für O, S, N-R⁶, CR⁸ oder CR⁸R⁹ steht,
- 30 X⁴ für O, S, CR¹⁰ oder N-R⁷ steht,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 47 -

Y für N oder C-R³ steht,

R¹, R², R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₇- bis C₁₆-Aralkyl stehen,

5

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₁₆-Alkyl oder Cyano stehen,

oder

10

R¹ und R³ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn m = 0 und p > 0 sind oder

15

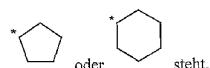
R¹ und R⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn m = 0 und p = 0 sind oder

R² und R⁵ gemeinsam für eine -(CH₂)₂- , -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen, wenn n = 0 ist,

20

R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₆-Alkyl stehen oder

CR⁸R⁹ für einen bivalenten Rest der Formeln



oder

steht,

25

wobei von dem gestrichenen (*) Ringatom die beiden Bindungen ausgehen,

m und n unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

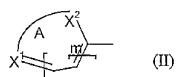
- 48 -

p für 0, 1 oder 2 steht,

der Ring A unter Einschluß von X¹, X² und dem X¹ und X² verbindenden Rest sowie der Ring B unter Einschluß von X³, X⁴ und dem X³ und X⁴ verbindenden Rest unabhängig voneinander für einen fünf- oder sechsgliedrigen aromatischen oder quasiaromatischen oder teilhydrierten heterocyclischen Ring stehen, die 1 bis 4 Heteroatome enthalten und/oder benz- oder naphthaleniert und/oder durch nicht-ionische Reste substituiert sein können, wobei die Ringe A und B vorzugsweise nicht gleich sind, und

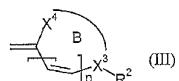
An⁻ für ein Anion steht.

3. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
15 dass in Formel (I) der Ring A der Formel



20 für Benzthiazol-2-yl, Thiazol-2-yl, Thiazolin-2-yl, Benzoxazol-2-yl, Oxazol-2-yl, Oxazolin-2-yl, Benzimidazol-2-yl, Imidazol-2-yl, Imidazolin-2-yl, Pyrrol-2-yl, 3-H-Indol-2-yl, Benz[c,d]indol-2-yl, 2- oder 4-Pyridyl oder 2- oder 4-Chinolyl steht, wobei X¹ für N steht,
wobei die genannten Ringe jeweils durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl,
25 C₁- bis C₆-Alkylthio, C₁- bis C₆-Acylamino, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy oder C₆- bis C₁₀-Arylcarbonylamino substituiert sein können, und

der Ring B der Formel



5 für Benzthiazol-2-yliden, Thiazol-2-yliden, Thiazolin-2-yliden, Isothiazol-3-yliden, 1,3,4-Thiadiazol-2-yliden, 1,2,4-Thiadiazol-5-yliden, Benzoazol-2-yliden, Oxazol-2-yliden, Oxazolin-2-yliden, 1,3,4-Oxadiazol-2-yliden, Benzimidazol-2-yliden, Imidazol-2-yliden, Imidazolin-2-yliden, Pyrrolin-2-yliden, 10 1,3,4-Triazol-2-yliden, 3H-Indol-2-yliden, Benz[c,d]indol-2-yliden, 2- oder 4-Pyridyl oder 2- oder 4-Chinolyl steht, die an N steht, den Rest R² tragen, der die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzt, wobei die genannten Ringe jeweils durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁- bis C₆-Alkoxycarbonyl, 15 C₁- bis C₆-Alkythio, C₁- bis C₆-Acylamino, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₆- bis C₁₀-Aryloxy, C₆- bis C₁₀-Arylcarbonylamino, Mono- oder Di-C₁- bis C₆-Alkylamino, N-C₁- bis C₆-Alkyl-N-C₆- bis C₁₀-Arylamino, Pyrrolidino, Morpholino oder Piperazino substituiert sein können.

20 4. Optischer Datenträger gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyaninfarbstoff der Formel (I) entspricht,

worin

25 der Ring A und der Ring B für unterschiedliche Heterocyclen stehen.

WO 02/080159

PCT/EP02/03065

- 50 -

5. Optischer Datenträger gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyaninfarbstoff der Formel (I) entspricht,

worin

5

Y für N steht.

6. Optischer Datenträger gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyaninfarbstoff der Formel (I) entspricht,

10

worin

Y für C-CN steht.

15

7. Verwendung von Cyaninfarbstoffen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei die Cyaninfarbstoffe ein Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ im Bereich von 340 bis 410 nm besitzen.

20

8. Verwendung von Cyaninfarbstoffen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei die Cyaninfarbstoffe ein Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 2}$ im Bereich von 420 bis 650 nm besitzen.

25

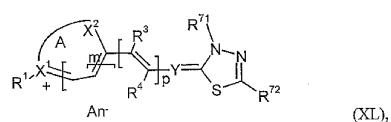
9. Verwendung von Cyaninfarbstoffen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei die Datenträger mit einem blauen Laserlicht beschrieben und gelesen werden.

30

10. Verwendung von Cyaninfarbstoffen in der Informationsschicht von einmal beschreibbaren optischen Datenträgern, wobei die Datenträger mit einem roten Laserlicht beschrieben und gelesen werden.

11. Verfahren zur Herstellung der optischen Datenträger gemäß Anspruch 1, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls mit einer Reflexionsschicht schon beschichtetes Substrat mit den Cyaninfarbstoffen gegebenenfalls in Kombination mit geeigneten Bindern und Additiven und gegebenenfalls geeigneten Lösungsmitteln beschichtet und gegebenenfalls mit einer Reflexionsschicht, weiteren Zwischenschichten und gegebenenfalls einer Schutzschicht oder einem weiteren Substrat oder einer Abdeckschicht versieht.
- 10 12. Mit blauem, rotem oder infrarotem, insbesondere blauem oder rotem Licht, insbesondere blauem oder rotem Laserlicht, beschriebene optische Datenträger nach Anspruch 1.

- 15 13. Cyaninfarbstoffe der Formel



worin

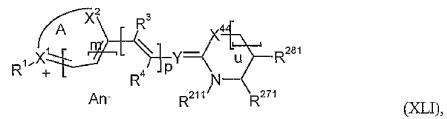
20 R^{71} für C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder C₇- bis C₁₆-Aralkyl steht,

25 R^{72} für C₁- bis C₁₆-Alkoxy, C₁- bis C₁₆-Alkylothio, Bis-C₁- bis C₁₆-Dialkylamino, N-C₁- bis C₁₆-Alkyl-N-C₆- bis C₁₀-Arylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Piperazino oder Morpholino steht,

Y für N steht und

die anderen Reste die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen.

14. Cyaninfarbstoffe der Formel



5 worin

R²¹¹ für C₁- bis C₁₆-Alkyl, C₃- bis C₆-Alkenyl, C₅- bis C₇-Cycloalkyl oder
C₇- bis C₁₆-Aralkyl steht,

10 X<sup>44</sup> für S, O oder CH steht,

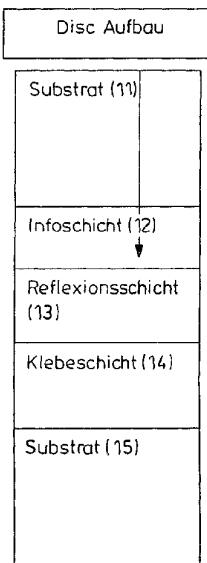
R²⁷¹ und R²⁸¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₃-Alkyl
stehen oder gemeinsam für eine -(CH₂)₃- oder -(CH₂)₄-Brücke stehen,

15 u für 0 oder 1 steht,

Y für CH steht und

die anderen Reste die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen besitzen.

- 1 / 1 -

Fig. 1**Fig. 2**

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		
International Application No. PCT/EP C2/03065		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7 G11B/24 C09B23/02 C09B23/16 C07D285/12 C07D277/10 C07D263/12 C07D211/70 C07D265/08 C07D279/06		
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 C09B C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 178 083 A (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 6 February 2002 (2002-02-06) page 2, line 39 - line 50 page 5, line 24 -page 17, line 14 page 20, line 55 -page 21, line 19 page 23; table 1 claims 1-12 --- EP 0 887 202 A (TDK CORP) 30 December 1998 (1998-12-30) page 4, line 3 - line 27 page 8, line 41 -page 19, line 54 example 7 ---	1-4, 7, 9, 11, 12, 14 1-4, 8, 10-12 -/-
X		
<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.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document not published on or after the international filing date which may serve as a basis for a later publication</p> <p>*U* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or exhibition specimen</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>*A* document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 June 2002		08/07/2002
Name and mailing address of the IGA European Patent Office, P.B. 5010 Patenlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-5016		Authorized officer Lindner, T

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/03065
C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 751 309 A (DALTROZZO EWALD ET AL) 14 June 1988 (1988-06-14) column 9 -column 10; table 1 column 92 -column 93 column 107, line 1 - line 25 ---	1-3,6
X	DE 883 025 C (FARBWERKE HOECHST VORMALS MEIS) 13 July 1953 (1953-07-13) cited in the application page 2, line 87 - line 114 page 3, line 88 - line 43 page 4, line 3 - line 39 page 5; examples 1,4-7 ---	14
X	GB 848 016 A (ILFORD LTD) 14 September 1960 (1960-09-14) example 16 example 6 ---	14
A	US 2 476 525 A (ANISH ALFRED W ET AL) 19 July 1949 (1949-07-19) examples VIII,XI,XII,XV,XVI ---	13
A	US 3 287 465 A (RODERICH RAUET AL) 22 November 1966 (1966-11-22) claims 8,9 ---	13
A	GB 785 939 A (ILFORD LTD) 6 November 1957 (1957-11-06) claim 7 ---	13
A	US 3 071 467 A (RAUCH EMIL B) 1 January 1963 (1963-01-01) claims 1,2 ---	14

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 02/03065
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1178083	A 06-02-2002	EP 1178083 A1 WO 0144374 A1	06-02-2002 21-06-2001	
EP 0887202	A 30-12-1998	EP 0887202 A1 US 6168843 B1 CA 2247338 A1 WO 9829257 A1	30-12-1998 02-01-2001 09-07-1998 09-07-1998	
US 4751309	A 14-06-1988	DE 3533772 A1 DE 3683233 D1 EP 0217245 A2 JP 62089769 A US 4876347 A US 4960890 A	09-04-1987 13-02-1992 08-04-1987 24-04-1987 24-10-1989 02-10-1990	
DE 883025	C 13-07-1953	BE 443739 A BE 449261 A FR 886653 A	21-10-1943	
GB 848016	A 14-09-1960	NONE		
US 2476525	A 19-07-1949	BE 475314 A FR 950744 A GB 637387 A US 2500112 A	05-10-1949 17-05-1950 07-03-1950	
US 3287465	A 22-11-1966	DE 1225326 B BE 646756 A CH 465740 A FR 1388599 A GB 1014403 A NL 6404304 A	22-09-1966 17-08-1964 30-11-1968 05-02-1965 22-12-1965 21-10-1964	
GB 785939	A 06-11-1957	NONE		
US 3071467	A 01-01-1963	CH 443903 A FR 1321656 A GB 1000790 A	15-09-1967 22-03-1963 11-08-1965	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Antragszeichen
PCT/EP 02/03065

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANTRAGSGEGENSTANDES		
IPK 7 611B7/24 C09B23/02 C09B23/16 C07D285/12 C07D277/10 C07D263/12 C07D211/70 C07D265/08 C07D279/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestpräzisität (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol)		
IPK 7 611B . C09B C07D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisität 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERRLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Bezug stehenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	EP 1 178 083 A (HAYASHIBARA BIOCHEM LAB) 6. Februar 2002 (2002-02-06) Seite 2, Zeile 39 – Zeile 50 Seite 5, Zeile 24 – Seite 17, Zeile 14 Seite 20, Zeile 55 –Seite 21, Zeile 19 Seite 23; Tabelle 1 Ansprüche 1-12 --- EP 0 887 202 A (TDK CORP) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Seite 4, Zeile 3 – Zeile 27 Seite 8, Zeile 41 –Seite 19, Zeile 54 Beispiel 7 ---	1-4,7,9, 11,12,14
X	---	1-4,8, 10-12
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentreihe
<p>* Besondere Kategorien von angeführten Veröffentlichungen :</p> <p>'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Zustand der Technik definiert, aber kein Anwendungsbeispiel anstellt.</p> <p>'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Antragsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Fortschritt in einer zweifelhaft erneuerbaren Erfindung zu leisten, oder die eine Verwendungserlaubnis eines anderen im Erfinderland nicht gewährte Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie zugespielt)</p> <p>'Q' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Ausleihe oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>'R' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Antragsdatum, aber nach dem Spätantragstermin veröffentlicht worden ist</p> <p>** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Antragsdatum 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 dient</p> <p>*** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf einem anderen Tatsachenstand erneut angesehen werden</p> <p>**** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen verglichen wird, die eine Verbindung für einen Fachmann nahelegen</p> <p>**' Veröffentlichung, die Mitglied derselber Patentreihe ist</p>		
Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Abschlußklausur des Internationalen Recherchenberichts	
21. Juni 2002	08/07/2002	
Name und Postanschrift der Internationalen Rechenbehörde	Bewilligter Rechtsanwalt	
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patenttafel 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3018	Lindner, T	

Formblatt PCT/84/910 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/03065

C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beiracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 751 309 A (DALTROZZO EWALD ET AL) 14. Juni 1988 (1988-06-14) Spalte 9 -Spalte 10; Tabelle 1 Spalte 92 -Spalte 93 Spalte 107, Zeile 1 - Zeile 25 ---	1-3,6
X	DE 883 025 C (FARBWERKE HOECHST VORMALS MEITS) 13. Juli 1953 (1953-07-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 87 - Zeile 114 Seite 3, Zeile 88 - Zeile 43 Seite 4, Zeile 3 - Zeile 39 Seite 5; Beispiele 1,4-7 ---	14
X	GB 848 016 A (ILFORD LTD) 14. September 1960 (1960-09-14) Beispiel 16	14
A	Beispiel 6 ---	13
A	US 2 476 525 A (ANISH ALFRED W ET AL) 19. Juli 1949 (1949-07-19) Beispiele VIII,XI,XII,XV,XVI ---	13
A	US 3 287 465 A (RODERICH RAUE ET AL) 22. November 1966 (1966-11-22) Ansprüche 8,9 ---	13
A	GB 785 939 A (ILFORD LTD) 6. November 1957 (1957-11-06) Anspruch 7 ---	13
A	US 3 071 467 A (RAUCH EMIL B) 1. Januar 1963 (1963-01-01) Ansprüche 1,2 ----	14

Formular PCT/SA/210 (Korrekturzettel von Blatt 8) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Anmeldungen
PCT/EP 02/03065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1178083	A 06-02-2002	EP 1178083 A1 WO 0144374 A1	06-02-2002 21-06-2001
EP 0887202	A 30-12-1998	EP 0887202 A1 US 6168843 B1 CA 2247338 A1 WO 9829257 A1	30-12-1998 02-01-2001 09-07-1998 09-07-1998
US 4751309	A 14-06-1988	DE 3533772 A1 DE 3683233 D1 EP 0217245 A2 JP 62089769 A US 4876347 A US 4960890 A	09-04-1987 13-02-1992 08-04-1987 24-04-1987 24-10-1989 02-10-1990
DE 883025	C 13-07-1953	BE 443739 A BE 449261 A FR 886653 A	21-10-1943
GB 848016	A 14-09-1960	KEINE	
US 2476525	A 19-07-1949	BE 475314 A FR 950744 A GB 637387 A US 2500112 A	05-10-1949 17-05-1950 07-03-1950
US 3287465	A 22-11-1966	DE 1225326 B BE 464756 A CH 465740 A FR 1388599 A GB 1014403 A NL 6404304 A	22-09-1966 17-08-1964 30-11-1968 05-02-1965 22-12-1965 21-10-1964
GB 785939	A 06-11-1957	KEINE	
US 3071467	A 01-01-1963	CH 443903 A FR 1321656 A GB 1000790 A	15-09-1967 22-03-1963 11-08-1965

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(dt./fr.)

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 277/64	C 0 7 D 403/06	5 D 0 2 9
C 0 7 D 277/82	C 0 7 D 417/06	
C 0 7 D 403/06	C 0 7 D 417/12	
C 0 7 D 417/06	G 1 1 B 7/24	5 1 6
C 0 7 D 417/12	C 0 7 D 277/42	
G 1 1 B 7/24	C 0 9 B 23/00	L
// C 0 9 B 23/00	C 0 9 B 23/00	M
C 0 9 B 55/00	C 0 9 B 55/00	A

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

(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 ハーゼ

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 スイスターク 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 シュターヴィツ

ドイツ連邦共和国 オーデンタール アム ハーゲン 1

(72)発明者 トーマス ビーリンガー

ドイツ連邦共和国 オーデンタール アム ピュッツヒエン 2 5

F ターム(参考) 2H111 EA03 EA22 EA32 EA37 EA39 FA12 FA14 FB43 GA02 GA07

4C033 AD13 AD16 AD17

4C063 AA01 BB03 BB09 CC06 CC08 CC62 CC64 CC67 CC97 DD03

DD06 DD08 DD14 DD62 EE10

4C204 BB05 CB03 CB21 DB03 DB23 EB02 EB10 FB03 GB01 GB21

GB24 GB25

4H056 CA01 CC02 CC08 CE03 DD03 DD04 DD19 FA06

(98)

JP 2004-525798 A 2004.8.26

5D029 JA04