



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 06 213 T2 2006.03.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 261 659 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 06 213.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/CH01/00044

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 900 356.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/053384

(86) PCT-Anmeldetag: 22.01.2001

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 26.07.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 04.12.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 06.10.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 02.03.2006

(51) Int Cl.⁸: C08G 73/10 (2006.01)
G02F 1/1337 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0001543	24.01.2000	GB
0005383	06.03.2000	GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:

Rolic AG, Zug, CH

(72) Erfinder:

BUCHECKER, Richard, CH-8008 Zürich, CH;
MARCK, Guy, F-68440 Schlierbach, FR; MULLER,
Olivier, F-68610 Lautenbach, FR

(74) Vertreter:

Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner,
Patentanwälte, 51491 Overath

(54) Bezeichnung: PHOTOAKTIVE POLYIMIDE, POLYAMIDSÄUREN ODER -ESTER MIT SEITENSTÄNDIGEN, PHOTOVERNETZBAREN GRUPPEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue photoaktive Polymere, basierend auf Polyimiden, Polyamidsäuren und daraus gebildeten Estern und auf deren Verwendung als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle und zur Herstellung von unstrukturierten und strukturierten optischen Elementen und Mehrschicht-Systemen.

[0002] Das erfolgreiche Funktionieren eines Flüssigkristall-Device hängt von der Fähigkeit der LC-Moleküle innerhalb dieser Vorrichtung ab, eine ihnen auferlegte Orientierung anzunehmen und zu bewahren. Die Ausrichtung der LC-Moleküle wird durch Verwendung einer Orientierungs-Schicht erreicht, welche eine Orientierungsrichtung für die LC-Moleküle der Vorrichtung definiert mit dem Resultat, dass die longitudinalen Achsen der Moleküle mit der Orientierungsrichtung ausgerichtet werden, wie sie durch die Orientierungsschicht definiert wird. Zusätzlich zu dieser direktonalen Ausrichtung ist die Orientierungsschicht auch in der Lage, den LC-Molekülen einen Tilt-Winkel aufzuerlegen, so dass sich die Moleküle unter einem Winkel zur Oberfläche der Orientierungsschicht ausrichten und nicht parallel dazu liegen.

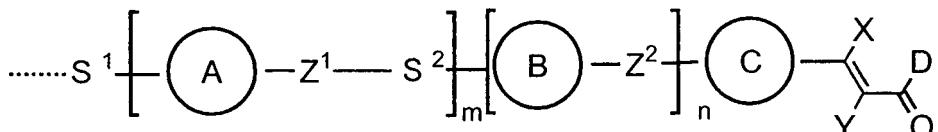
[0003] Tilt-Winkel von zwischen 1° und 15° sind normal für nematische LCDs. Einige elektro-optische Effekte, wie sie für Flüssigkristall-Anzeigen (LCD) verwendet werden, erfordern dagegen Orientierungsschichten mit sehr hohen Pretilt-Winkeln. Vertikal ausgerichtete nematische, (vertically aligned nematic, VAN) LCDs erfordern beispielsweise Pretilt-Winkel zwischen 85° und 90°, gemessen bezüglich der Oberflächen-Ebene. Im Falle von hybrid aligned nematic (HAN) LCDs muss der Pretilt-Winkel bei einem der Substrate im oben angegebenen Bereich liegen, währenddessen der Tilt-Winkel am anderen Substrat niedrig ist (typischerweise zwischen 0–10°).

[0004] Verfahren zur Herstellung von strukturierten und unstrukturierten Orientierungsschichten sind dem Fachmann wohlbekannt. Die normalerweise verwendeten, uniaxial geriebenen, polymeren Orientierungsschichten, wie beispielsweise Polyimide, beinhalten aber eine Anzahl von Nachteilen wie Staubbildung während des Reibprozesses, Zerstörung von Dünnfilm-Transistoren und die Unmöglichkeit der Strukturierung. Der Reibprozess erlaubt entsprechend nicht die Herstellung von strukturierten Schichten. Orientierungsschichten, in welchen die Orientierungsrichtung durch Einstrahlung mit polarisiertem Licht vorbestimmt werden kann, sind ebenfalls seit einiger Zeit bekannt. Es ist dadurch möglich, die dem Reibprozess inhärenten Probleme zu vermeiden. Zudem ist es möglich, Regionen mit unterschiedlicher Orientierung vorzusehen und somit die Orientierungsschicht zu strukturieren, wie dies beispielsweise in Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 2155-64(Schadt et al.) beschrieben ist. In diesem Prozess wird die Dimerisierung von Polymer-gebundenen, photoreaktiven Zimtsäuregruppen durch Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht induziert und verwendet, was zu einem anisotropen Polymerenetzwerk führt. Diese photoorientierten Polymerenetzwerke können überall dort verwendet werden, wo strukturierte oder unstrukturierte Flüssigkristall-Orientierungsschichten erforderlich sind. Zusätzlich zu deren Verwendung als LCDs können solche Orientierungsschichten auch beispielsweise in der Herstellung von sogenannten Hybrid-Schichten wie beispielhaft gezeigt in den europäischen Anmeldungen EP-A-0611981, EP-A-0689084 und EP-A-0753785 (alle F. Hoffmann-La Roche AG) verwendet werden. Unter Verwendung von diesen Hybrid-Schichten von photostrukturierten Orientierungspolymeren und vernetzbaren Flüssigkristallen mit niedrigem Molekulargewicht ist es möglich, optische Elemente zu realisieren, wie beispielsweise nicht absorptive Farbfilter, Linear- und Zirkular-Polarisatoren, optische Verzögerungsschichten, usw.

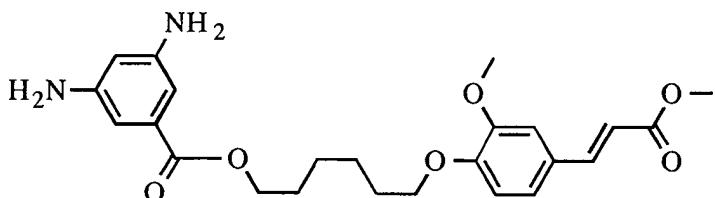
[0005] EP-A-0611786 and WO-A-96/10049 (beide F. Hoffmann-La Roche AG), sowie auch EP-A-0763552 (Rolic AG), beschreiben Zimtsäure-Polymere, welche im Prinzip für die Synthese von solchen anisotrop vernetzten, photostrukturierten Orientierungsschichten für Flüssigkristalle geeignet sind. Im Falle der Komponenten wie beschrieben in EP-A-0763552 und WO-A-96/10049, ist es möglich durch Einstrahlung von linear polarisiertem Licht, zusätzlich zur Induktion der gewünschten Orientierung, gleichzeitig einen Tilt-Winkel zu induzieren. Es ist entsprechend möglich, Schichten zu produzieren mit einer Struktur in Bezug auf Oberflächen-Orientierung und Tilt-Winkel.

[0006] Die oben angegebenen photostrukturierten Orientierungsschichten haben aber den Nachteil, dass für gewisse Anwendungen, insbesondere bei der Verwendung in TFT-Displays, eine anliegende Flüssigkristall-Mischung resultiert, welche einen ungenügenden Wert des elektrischen Widerstandes aufweist. In TFT-Displays führt ein zu niedriger Widerstandswert des Flüssigkristall-Mediums zu einer unangemessenen „holding ratio“, welche ein Mass ist für den Spannungsabfall im Display nachdem die Spannung ausgeschaltet wurde. Niedrige holding ratio-Werte ziehen entsprechend ungewünschte Veränderungen in Helligkeit und Kontrast über die Zeit nach sich und resultieren in unstabilen Graduierungen der Grautöne.

[0007] Kürzlich wurden photoreaktive Materialien für Orientierungsschichten mit verbesserten holding ratios beschrieben in WO-A-99/49360 (Rolic AG), JP-A-10-195296, JP-A-10-232400 (beide Samsung Electron Devices Co., Ltd.), WO-A-99/15576 (Rolic AG) und WO-A-99/51662 (Kanegafuchi Kagaku Kogyo KK). In WO-A-99/49360, JP-A-10-195296 und JP-A-10-232400 werden Mischungen von polymeren Komponenten, enthaltend photoreaktive Polymere auf der einen Seite und Polyimide auf der anderen Seite, vorgeschlagen. Ein Nachteil von solchen Mischungen ist deren eingeschränkte Mischbarkeit. Niedrige Gehalte an photoreaktiven Polymeren führen aber zu einem Verlust der Orientierungseigenschaften und entsprechend zu einem reduzierten Kontrastverhältnis von den zu orientierenden Flüssigkristall-Schichten, während ein reduzierter Polyimid-Gehalt in ungenügenden holding ratios resultiert. In WO-A-99/15576 und WO-A-99/51662 werden Polyimide mit photoreaktiven Zimtsäuregruppen in deren Seitenketten beschrieben. WO-A-99/15576 offenbart photoaktive Polymere, welche als Seitenketten photovernetzbare Gruppen der folgenden Formel enthalten:

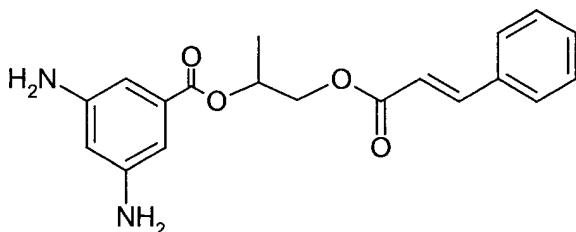


[0008] Eine typische Monomereinheit ist 3,5-Diaminobenzoësäure 6-[2-methoxy-4-(2-methoxycarbonylvinyl)phenoxy]hexylester:



[0009] Die Zimtsäurederivate wie in der WO-A-99/15576 offenbart, sind mit dem Polyimid-Backbone verbunden, so dass die photoreaktiven Gruppen vom Backbone wegzeigen.

[0010] WO-A-99/51662 offenbart photoaktive Polymere mit einer Zimtskelett-Struktur. Ein typisches derart offenbartes Monomer ist von der folgenden Formel:



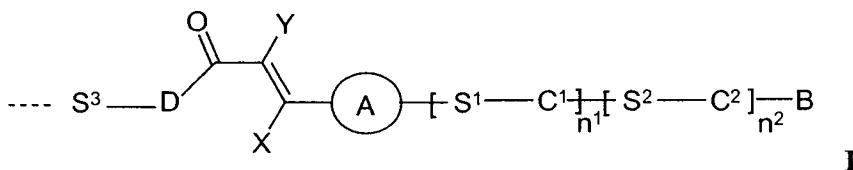
[0011] Es wird behauptet, dass die Polyimid-Kompositionen die Photoreaktivität sowie die thermischen Reaktivitätscharakteristiken der Zimtsäure-Skelett-Struktur kombinieren. Es gibt keine Lehre der Verbesserung der Orientierung von Flüssigkristallen.

[0012] Entsprechend sind stabile, photoorientierbare Materialien für hohe Pretilt-Winkel mit genügend hohen holding ratios bisher nicht bekannt. Das Problem, welches der Erfindung zugrunde lag, war entsprechend, photoreaktive Polymere zu finden, welche, wenn mit polarisiertem Licht eingestrahlt, in der Herstellung von stabilen, hochauflösenden Orientierungsmustern resultieren mit sehr hohem Tilt-Winkel, und welche gleichzeitig in genügend hohen holding ratios im benachbarten Flüssigkristall-Medium resultieren.

[0013] Überraschenderweise wurde nun herausgefunden, dass Polyimide, welche Zimtsäurederivate in ihren Seitenketten beinhalten und dies derart, dass die Zimtsäuregruppen mit dem Polyimid-Backbone verbunden sind über die Carboxyl-Gruppe unter Zuhilfenahme eines flexiblen Spacers, perfekt die oben angegebenen Erfordernisse erfüllen. Die Beleuchtung von solchen Komponenten unter Verwendung von linear polarisiertem Licht resultiert in exzellenter Orientierung der Flüssigkristalle, in einer genügend hohen holding ratio des Flüssigkristall-Mediums und gleichzeitig in einer beträchtlichen Zunahme des Tilt-Winkels von bis zu 90°.

[0014] Ein erster Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt entsprechend photoaktive Polymere der Klasse der Polyimide, Polyamidsäuren und daraus gebildetem Ester zur Verfügung, welche dadurch gekennzeichnet sind,

dass sie als Seitenketten photovernetzbare Gruppen der generellen Formel I:



beinhalten, wobei die gestrichelte Linie den Anknüpfungspunkt der Polyimid-Hauptkette angibt und wobei: A steht für Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,5-Thiophenyl, 2,5-Furanylen, 1,4- oder 2,6-Naphthylen, oder Phenylen; optional substituiert durch eine Gruppe, ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano oder durch eine zyklische, geradkettige oder verzweigte C_{1-18} Alkylkette, welche optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogen-Atome und in welcher eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl- CH_2 -Gruppen optional ersetzt sind durch eine Gruppe Q.

B ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest ist, welcher unsubstituiert, monosubstituiert durch Cyano oder Halogen oder polystituiert durch Halogen ist, und 3 bis 18 Kohlenstoff-Atome aufweist, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander ersetzt sein können durch eine Gruppe Q; C^1 und C^2 jedes für sich unabhängig steht für eine aromatische oder alizyklische Gruppe, welche unsubstituiert ist oder substituiert durch Fluor, Chlor, Cyano oder durch eine zyklische, unverzweigte oder verzweigte Alkyl-Kette, welche unsubstituiert ist, monosubstituiert durch Cyano oder Halogen oder polystituiert durch Halogen und welche 1 bis 18 Kohlenstoff-Atome aufweist und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig ersetzt sein können durch eine Gruppe Q;

D steht für ein Sauerstoff-Atom oder $-NR^1-$ wobei R^1 für ein Wasserstoff-Atom oder für eine niedere Alkyl-Gruppe steht;

S^1 und S^2 jeweils unabhängig voneinander für eine einzelne Einfachbindung oder eine Spacer-Gruppe steht, wie beispielsweise eine unverzweigte oder verzweigte Alkylen-Gruppe, welche unsubstituiert ist, monosubstituiert durch Cyano oder Halogen, oder polystituiert durch Halogen, mit 1 bis 24 Kohlenstoff-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig voneinander ersetzt sein können durch eine Gruppe Q;

S^3 für eine Spacer-Gruppe steht, wie beispielsweise eine unverzweigte oder verzweigte Alkylen-Gruppe, welche unsubstituiert, monosubstituiert durch Cyano oder Halogen, oder polystituiert durch Halogen ist, und 2 bis 24 Kohlenstoff-Atome aufweist, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig ersetzt sein können durch eine aromatische, eine alizyklische Gruppe oder eine Gruppe Q;

Q steht für eine Gruppe ausgewählt aus: $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$, $-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-NR^1-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ und $-O-CO-O-$, wobei R^1 für ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe steht;

n^1 und n^2 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind;

X, Y jeweils unabhängig voneinander stehen für: Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, Alkyl, optional substituiert durch Fluor mit 1 bis 12 Kohlenstoff-Atomen, in welchen optional eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen ersetzt sind durch $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ und/oder $-CH=CH-$.

[0015] Unter dem Begriff "aromatisch" ist zu verstehen, dass dies optional substituierte carbozyklische und heterozyklische Gruppen mit fünf, sechs oder zehn Ring-Atomen beinhaltet, wie Furan, Phenyl, Pyridin, Pyrimidin, Napthalin oder Tetralin-Einheiten.

[0016] Unter dem Begriff "zyklische, unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe, welche optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogen-Atome und in welchem 1 oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen optional ersetzt sind durch eine Gruppe Q" soll verstanden werden, dass dies einschließt Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Cyclopentyl, Hexyl, Cyclohexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 3-Methylpentyl, Allyl, But-3-en-1-yl, Pent-4-en-1-yl, Hex-5-en-1-yl, Propynyl, Butynyl, Pentylnyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isoproxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Cyclopentyloxy, Hexyloxy, Cyclohexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, 3-Methylpentyl, Allyloxy, But-3-enyloxy, Pent-4-enyloxy, Cyclohexylmethoxy, Cyclopentylmethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, tert-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Isopentyloxycarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Hexyloxycarbonyl, Cyclohexyloxycarbonyl, Octyloxycarbonyl, Nonyloxycarbonyl, Decyloxycarbonyl, Undecyloxycarbonyl, Dodecyloxycarbonyl, 3-Methylpentyl, Allyloxy, But-3-enyloxy, Pent-4-enyloxy, Cyclohexylmethoxycarbonyl, Cyclopentylmethoxycarbonyl, Acetoxy, Ethylcarbonyloxy, Propylcarbonyloxy, Isopropylcarbonyloxy, Butylcarbonyloxy, Isobutylcarbonyloxy, sec-Butylcarbonyloxy, tert-Butylcarbonyloxy, Pentyloxycarbonyloxy, Isopentyloxycarbonyloxy, Cyclopentyloxycarbonyloxy, Hexyloxycarbonyloxy,

Cyclohexylcarbonyloxy, Octylcarbonyloxy, Nonylcarbonyloxy, Decylcarbonyloxy, Undecylcarbonyloxy, Dodecylcarbonyloxy, 3-Methylpentylcarbonyloxy, But-3-enyloxy, Pent-4-enyloxy, Acetyl, Ethylcarbonyl, Propylcarbonyl, Isopropylcarbonyl, Butylcarbonyl, Isobutylcarbonyl, sec-Butylcarbonyl, Pentylcarbonyl, Isopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Octylcarbonyl, Nonylcarbonyl, Decylcarbonyl, Undecylcarbonyl, Dodecylcarbonyl, Methoxyacetoxy, 1-Methoxy-2-propoxy, 3-Methoxy-1-propoxy, 2-Methoxyethoxy, 2-Isopropoxyethoxy, 1-Ethoxy-3-pentyloxy, 3-Butynyloxy, 4-Pentynyloxy, 5-Chloropentynyl, 4-Pentynecarbonyloxy, 6-Propyloxyhexyl, 6-Propyloxyhexyloxy, 2-Fluoroethyl, Trifluoromethyl, 2,2,2-Trifluoroethyl, 1H,1H-Pentadecafluoroctyl, 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptyl, 2-(Perfluoroctyl)ethyl, 2-(Perfluorobutyl)ethyl, 2-(Perfluorohexyl)ethyl, 2-(Perfluorodecyl)ethyl, Perfluoropropyl, Perfluorobutyl, Perfluoroheptyl, Perfluoroctyl, Perfluorononyl, 1-Fluoropropoxy, 1-Fluoropentyloxy, 2-Fluoropropoxy, 2,2-Difluoropropoxy, 3-Fluoropropoxy, 3,3-Difluoropropoxy, 3,3,3-Trifluoropropoxy, Trifluoromethoxy und ähnliche.

[0017] Unter dem Begriff "niedere Alkyl-Gruppe" soll verstanden werden, dass dies unverzweigte und verzweigte Kohlenwasserstoff-Radikale umfasst, welche 1 bis 6 Kohlenstoff-Atome haben, vorzugsweise von 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Methyl, Ethyl, Propyl und Isopropyl-Gruppen sind insbesondere bevorzugt.

[0018] Unter dem Begriff "alizyklisch" soll verstanden werden, dass dies nicht aromatische, carbozyklische oder heterozyklische Ringsysteme mit 3 bis 10 Kohlenstoff-Atomen umfasst, wie Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclopenten, Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien und Decalin.

[0019] Es ist auch bevorzugt, dass die Gruppe A ausgewählt ist aus Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,5-Thiophenylen, 2,5-Furanylen, 1,4- oder 2,6-Naphthylen und einer Phenyl-Gruppe, welche optional substituiert ist durch eine zyklische, unverzweigte oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit C₁₋₁₂, welche Alkyl-Gruppe optional substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen-Atome und in welcher eine oder mehrere nicht benachbarte -CH₂-Gruppen unabhängig optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- und -C≡C-.

[0020] Es ist besonders bevorzugt, dass A ausgewählt ist aus Phenylen, welches optional substituiert ist durch eine unverzweigte oder verzweigte Alkyl-Gruppe mit C₁₋₁₂, welche Alkylgruppe substituiert ist durch ein oder mehrere Fluor-Atome, und wobei ein oder mehrere nicht benachbarte Alkyl-CH₂-Gruppen unabhängig optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- und -CH=CH-.

[0021] Unter dem Begriff "Phenylen" soll verstanden werden, dass dies einschliesst 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen, welches optional substituiert ist. Es ist bevorzugt, dass die Phenylen-Gruppe entweder ein 1,3- oder ein 1,4-Phenylen ist.

[0022] Bevorzugte Gruppen B sind ausgewählt aus einem unverzweigten oder verzweigten Alkylrest, welcher unsubstituiert, monosubstituiert durch Cyano oder Halogen, oder polysubstituiert durch Halogen ist, welcher 3 bis 18 Kohlenstoff-Atome aufweist, wobei eine oder mehrere -CH₂-Gruppen unabhängig ersetzt sein können durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C-, mit der Massgabe, dass Sauerstoffatome nicht direkt miteinander verbunden sind.

[0023] Es ist insbesondere bevorzugt, dass B ausgewählt ist aus unverzweigten oder verzweigten Alkylresten, welche unsubstituiert, monosubstituiert oder polysubstituiert durch Halogen sind, 3 bis 12 Kohlenstoff-Atome aufweisen, wobei eine oder mehrere CH₂-Gruppen unabhängig voneinander ersetzt sein können durch -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, mit der Massgabe, dass Sauerstoff-Atome nicht direkt miteinander verbunden sind.

[0024] Es wird bevorzugt, dass jede der Gruppen C¹ und C² ausgewählt sind aus Cyclohexan-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 1,4- oder 2,6-Naphthylen und Phenylen, welche optional substituiert sind durch eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano und einer C₁₋₁₂ zyklischen, unverzweigten oder verzweigten Alkyl-Gruppe, welche optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogen-Atome, und in welchem ein oder mehrere nicht benachbarte Alkyl-CH₂-Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C- und -O-CO-O-.

[0025] Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Gruppen C¹ und C² ausgewählt sind aus Cyclohexan-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,6-Naphthylen und Phenylen, welches optional substituiert ist durch ein oder mehrere Fluor-Atome oder eine unverzweigte oder verzweigte C₁₋₈ Alkylgruppe, welche optional substituiert ist durch ein oder mehrere Fluor-Atome, und in welcher eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl-CH₂-Gruppen unabhängig optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-O-,

-O-CO- und -CH=CH-.

[0026] Bevorzugte Gruppen D sind Sauerstoff-Atome oder -NH-.

[0027] Es ist insbesondere bevorzugt, dass D ein Sauerstoff-Atom ist.

[0028] Es ist bevorzugt, dass die Gruppen S¹ und S² ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-NR¹-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- und eine unverzweigte oder verzweigte Alkylen-Gruppe, in welcher zwei oder drei nicht benachbarte Alkyl-CH₂-Gruppen unabhängig voneinander optional ersetzt sind durch eine Gruppe Q, mit der Massgabe, dass die Gesamtzahl von Kohlenstoffatomen in der Kette der Alkylen-Gruppe nicht 24 überschreitet, wobei R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine niedere Alkyl-Gruppe darstellt.

[0029] Es ist besonders bevorzugt, dass S¹ und S² ausgewählt sind aus einer Einfach-Bindung, -CO-O-, -O-CO-, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NR¹-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r-, -CO-O-(CH₂)_r-, -O-CO-(CH₂)_r-, -NR¹-CO-(CH₂)_r-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-, -NR¹-(CH₂)_r-, -O-(CH₂)_r-CO-O-, -O-(CH₂)_r-O-CO-, -O-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r-O-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -NR¹-(CH₂)_r-CO-O-, -NR¹-(CH₂)_r-O-, -NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-CO-, -O-CO-(CH₂)_r-O-, -O-CO-(CH₂)_r-NR¹-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-O-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-CO-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -CO-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s- und -CO-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, wobei R¹ definiert ist wie oben angegeben, r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen, vorzugsweise von 1 bis 12, und r + s ≤ 21, vorzugsweise ≤ 15.

[0030] Unter den Begriffen -(CH₂)_r- und -(CH₂)_s- soll verstanden werden, dass dies einschließt unverzweigte und verzweigte Alkylen-Gruppierungen, enthaltend r respektive s, Kohlenstoff-Atome.

[0031] Es ist besonders bevorzugt, dass S¹ und S² ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NH-, -(CH₂)_r-NH-CO-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_r-, -CO-NH-(CH₂)_r-, -NH-CO-(CH₂)_r-, -O-CO-(CH₂)_r-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-O-, -O-(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NH-, -(CH₂)_r-NH-CO-, -CO-O-(CH₂)_r-O-, -CO-NH-(CH₂)_r-O-, -O-(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NHCO-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -O-CO-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-O- und -O-CO-(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-O-, wobei r und s jeweils eine ganze Zahl repräsentieren von 1 bis 12, und r + s ≤ 15.

[0032] Beispiele von bevorzugten Gruppen S¹ und S² umfassen: 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 3-Methyl-1,4-Butylen, Methylenoxy, 2-Ethylenoxy, 3-Propylenoxy, 3-Propylenoxycarbonyl, 2-Ethylen-Carbonyloxy, 4-Butylenoxy, 4-Butylenoxycarbonyl, 3-Propylenecarbonyloxy, 5-Pentylenoxy, 5-Pentylenoxycarbonyl, 4-Butylenecarbonyloxy, 6-Hexylenoxy, 6-Hexylenoxycarbonyl, 5-Pentylencarbonyloxy, 7-Heptylenoxy, 7-Heptylenoxycarbonyl, 6-Hexylencarbonyloxy, 8-Octylenoxy, 8-Octylenoxycarbonyl, 7-Heptylencarbonyloxy, 9-Nonylenoxy, 9-Nonylenoxycarbonyl, 8-Octylencarbonyloxy, 10-Decylenoxy, 10-Decylenoxycarbonyl, 9-Nonylencarbonyloxy, 11-Undecylenoxy, 11-Undecylenoxycarbonyl, 10-Decylencarbonyloxy, 12-Dodecyleneoxy, 12-Dodecyleneoxycarbonyl, 11-Undecylencarbonyloxy, 3-Propyleniminocarbonyl, 4-Butyleneiminocarbonyl, 5-Pentyleniminocarbonyl, 6-Hexyleniminocarbonyl, 7-Heptyleniminocarbonyl, 8-Octyleniminocarbonyl, 9-Nonyleniminocarbonyl, 10-Decyleniminocarbonyl, 11-Undecyleniminocarbonyl, 12-Dodecyleneiminocarbonyl, 2-Ethylencarbonylimino, 3-Propylenecarbonylimino, 4-Butylenecarbonylimino, 5-Pentylencarbonylimino, 6-Hexylencarbonylimino, 7-Heptylenecarbonylimino, 8-Octylencarbonylimino, 9-Nonylencarbonylimino, 10-Decylenecarbonylimino, 11-Undecylencarbonylimino, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylenoxy, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylenoxy, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexyl, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexyloxy, 1,2-Ethylendioxy, 1,3-Propylendioxy, 1,4-Butylendioxy, 1,5-Pentylendioxy, 1,6-Hexylendioxy, 1,7-Heptylendioxy, 1,8-Octylendioxy, 1,9-Nonylendioxy, 1,10-Decylendioxy, 1,11-Undecylendioxy, 1,12-Dodecylendioxy und ähnliche.

[0033] Es ist bevorzugt, dass die Gruppe S³ ausgewählt ist aus einer Spacer-Einheit wie beispielsweise einer

unverzweigten oder verzweigten Alkylen-Gruppe mit 5 bis 24 Kohlenstoff-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig ersetzt sein können durch eine Gruppe Q. Insbesondere bevorzugt hat die Gruppe S³ 6 bis 24 Kohlenstoff-Atome, und insbesondere 7 bis 20 Kohlenstoff-Atome, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen unabhängig ersetzt sein können durch eine Gruppe Q. Zu beachten ist, dass, wenn die Polyimid-Hauptkette einen aromatischen Ring beinhaltet, welcher die polymerisierbaren Gruppen verknüpft, der Ring als Teil der Hauptkette zu betrachten ist und nicht als Teils des Spacers.

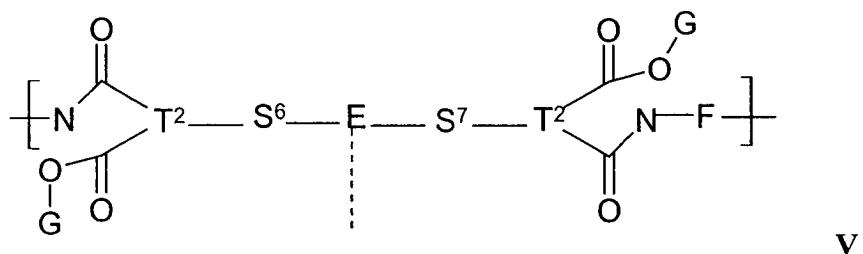
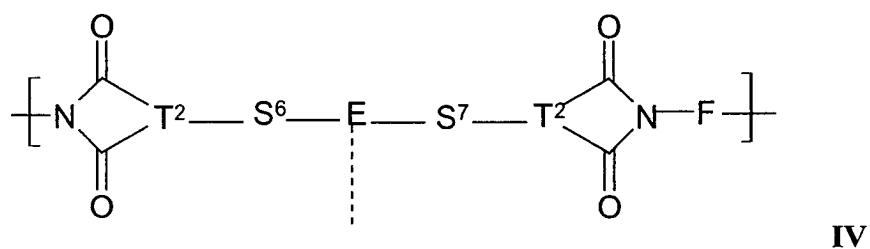
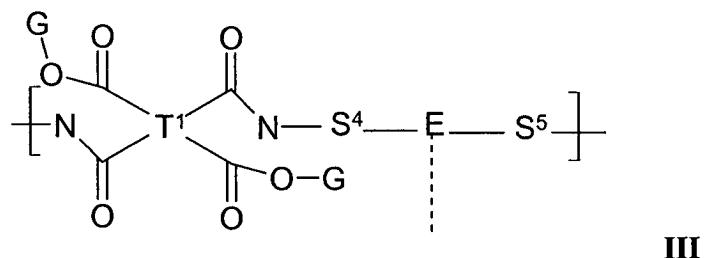
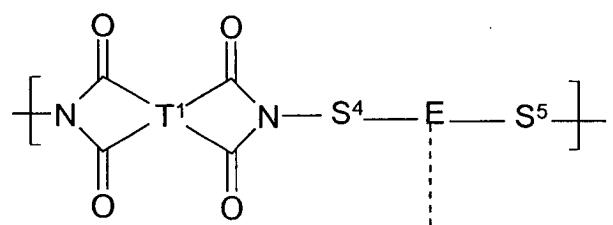
[0034] Es ist noch bevorzugter, dass S³ ausgewählt ist aus $-(\text{CH}_2)_{r-1}-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{CO}-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-$, $-\text{NR}^1-(\text{CH}_2)_r-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O-CO}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO}-(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_r-\text{NR}^1-\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_s-$ und $-\text{CO-O}-(\text{CH}_2)_r-\text{O}-(\text{CH}_2)_s-$, wobei R¹ wie oben definiert ist, r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 repräsentieren, vorzugsweise von 2 bis 12, und r + s ≤ 21, vorzugsweise ≤ 15.

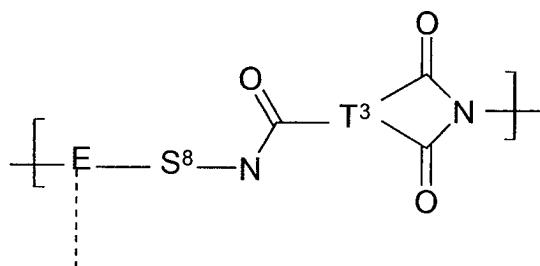
[0035] Beispiele von bevorzugten Gruppen S³ sind 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 3-Methyl-1,4-butylen, 2-Oxyethylen, 3-Oxypropylen, 4-Oxybutylen, 5-Oxypentylen, 6-Oxyhexylen, 7-Oxyheptylen, 8-Oxyoctylen, 9-Oxynonylen, 10-Oxydecylen, 11-Oxyundecylen, 12-Oxydodecylen, 2-(Oxycarbonyl)ethylen, 3-(Oxycarbonyl)propylen, 4-(Oxycarbonyl)butylen, 5-(Oxycarbonyl)pentyl, 6-(Oxycarbonyl)hexylen, 7-(Oxycarbonyl)heptylen, 8-(Oxycarbonyl)octylen, 9-(Oxycarbonyl)nonylen, 10-(Oxycarbonyl)decylen, 11-(Oxycarbonyl)undecylen, 12-(Oxycarbonyl)dodecylen, 2-(Carbonyloxy)ethylen, 3-(Carbonyloxy)propylen, 4-(Carbonyloxy)butylen, 5-(Carbonyloxy)pentyl, 6-(Carbonyloxy)hexylen, 7-(Carbonyloxy)heptylen, 8-(Carbonyloxy)octylen, 9-(Carbonyloxy)nonylen, 10-(Carbonyloxy)decylen, 11-(Carbonyloxy)undecylen, 12-(Carbonyloxy)dodecylen, 2-(Carbonylimino)ethylen, 3-(Carbonylimino)propylen, 4-(Carbonylimino)butylen, 5-(Carbonylimino)pentyl, 6-(Carbonylimino)hexylen, 7-(Carbonylimino)heptylen, 8-(Carbonylimino)octylen, 9-(Carbonylimino)nonylen, 10-(Carbonylimino)decylen, 11-(Carbonylimino)undecylen, 12-(Carbonylimino)dodecylen, 2-Iminoethylen, 3-Iminopropylen, 4-Iminobutylen, 5-Iminopentyl, 6-Iminohexylen, 7-Iminoheptylen, 8-Iminoocetylen, 9-Iminononylen, 10-Iminodecylen, 11-Iminoundecylen, 12-Iminododecylen, 2-Iminocarbonyl ethylen, 3-Iminocarbonylpropylen, 4-Iminocarbonylbutylen, 5-Iminocarbonylpentyl, 6-Iminocarbonylhexylen, 7-Iminocarbonylheptylen, 8-Iminocarbonyloctylen, 9-Iminocarbonylnonylen, 10-Iminocarbonyldecylen, 11-Iminocarbonylundecylen, 12-Iminocarbonyldodecylen, 2-(2-Ethyleneoxy)ethylen, 2-(3-Propyleneoxy)ethylen, 6-(4-Butyleneoxy)hexylen, 2-(2-Ethyleniminocarbonyl)ethylen, 2-(3-Propyleniminocarbonyl)ethylen, 6-(4-Butyleniminocarbonyl)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylen und ähnliche.

[0036] Es ist bevorzugt, dass die Gruppen X und Y Wasserstoff repräsentieren.

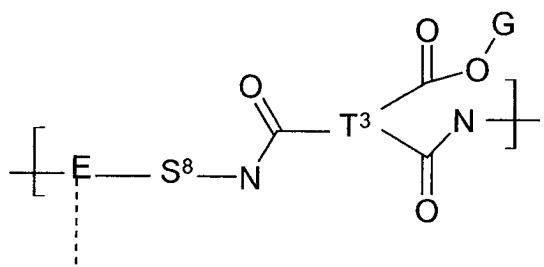
[0037] Es ist bevorzugt dass $n^1 + n^2 = 0$ oder 1, und es ist insbesondere bevorzugt dass $n^1 = n^2 = 0$.

[0038] Bevorzugte Monomer-Einheiten, aus welchen die Hauptketten der Seitenketten-Polymeren entsprechend der Erfindung aufgebaut sind, sind die Imid-Gruppen der generellen Formeln II, IV und VI und/oder die analogen Amidsäure-Gruppen und Amidsäureester-Gruppen der generellen Formeln III, V und VII; besonders bevorzugt sind Gruppen der Formeln II, III, VI und VII:





VI



VII

wobei:

die gepunktete Linie den Anknüpfungspunkt zu S³ darstellt

T¹ ein tetravalentes organisches Radikal darstellt;

T², T³ jeweils unabhängig voneinander eine trivale aromatische oder alizyklische Gruppe darstellen, welche optional substituiert ist durch eine Gruppe ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano und einem zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C₁₋₁₈ Alkylrest, welcher optional substituiert ist durch ein oder mehrere Halogen-Gruppen, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl-CH₂-Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- und -C≡C-; S⁴ bis S⁸ jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung und einem unverzweigten oder verzweigten C₁₋₂₄ Alkylenrest, welcher optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogen-Atome und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkylen-CH₂-Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe Q;

E ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem Stickstoff-Atom, einer Gruppe -CR¹- und einer aromatischen oder alizyklischen, divalenten oder tetravalenten Gruppe, welche optional substituiert ist durch eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano oder einem zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C₁₋₁₈ Alkylrest, welcher optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogen-Atome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen unabhängig voneinander optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH- und -C≡C-, wobei R¹ definiert ist wie oben;

F für ein aliphatisches, alizyklisches oder aromatisches divalentes Radikal steht;

G für ein Wasserstoff-Atom oder für eine monovalente organische Gruppe steht.

[0039] Unter dem Begriff "aliphatisch" soll verstanden werden, dass dies gesättigte und ungesättigte, unverzweigte oder verzweigte Alkyl-Gruppen umfasst, welche optional substituiert sein können, und in welchen eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch ein oder mehrere Hetero-Atome. Optionale Substituenten umfassen Alkyl, Aryl, Cycloalkyl, Amino, Cyano, Epoxy, Halogen, Hydroxy, Nitro und Oxo. Beispiele von Hetero-Atomen, welche die eine oder mehrere CH₂-Gruppen ersetzen können, umfassen Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Ersetzende Stickstoff-Atome können weiter substituiert sein mit Gruppen, wie beispielsweise Alkyl, Aryl und Cycloalkyl.

[0040] Das tetravalente organische Radikal T¹ ist vorzugsweise abgeleitet von einem aliphatischen, alizyklischen oder aromatischen Tetracarboxylsäure-Dianhydrid. Alizyklische oder aliphatische Tetracarboxylsäure-Anhydride sind vorzugsweise ausgewählt aus 1,1,4,4-Butantetracarboxylsäure-Dianhydrid, Ethylenmaleinsäure-Dianhydrid, 1,2,3,4-Cyclobutantetracarboxylsäure-Dianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarboxylsäure-Dianhydrid, 2,3,5-Tricarboxycyclopentylsäure-Dianhydrid, 3,5,6-TricarboxynorbornylEssigsäure-Dianhydrid, 2,3,4,5-Tetrahydrofurantetracarboxylsäure-Dianhydrid, 4-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)-Tetrahydro-naphthalen-1,2-diCarboxylsäure-Dianhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)-3-Methyl-3-CycloHe-xen-1,2-Dicarboxylsäure-Dianhydrid, Bicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-Tetracarboxylsäure-Dianhydrid, Bicyc-

lo[2.2.2]Octan-2,3,5,6-Tetracarboxylsäure-Dianhydrid und 1,8-DimethylBicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-Tetracarboxylsäure-Dianhydrid.

[0041] Aromatische Tetracarboxylsäure-Dianhydride sind vorzugsweise ausgewählt aus Pyromellitsäure-Dianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarboxylsäure-Dianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäure-Dianhydrid, 3,3',4,4'-Diphenylsulfontetra-Carboxylsäure-Dianhydrid, 1,4,5,8-Naphthalentetracarboxylsäure-Dianhydrid, 2,3,6,7-NaphthalenTetracarboxylsäure-Dianhydrid, 3,3',4,4'-Dimethyldiphenylsilan-Tetracarboxylsäure-Dianhydrid, 3,3',4,4'-Tetraphenylsilan-Tetracarboxylsäure-Dianhydrid, 1,2,3,4-Furan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid, 4,4'-bis(3,4-Dicarboxyphenoxy)Diphenylsulfid-Dianhydrid, 4,4'-bis(3,4-Dicarboxyphenoxy)DiphenylSulfon-Dianhydrid, 4,4'-bis(3,4-Dicarboxyphenoxy)Diphenylpropan-Dianhydrid, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylsäure-Dianhydrid, 4,4'-(1,3-Phenyl)bis(Phthalsäure)Dianhydrid, 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)Diphthalsäure-Dianhydrid, 4,4'-Oxydi(1,4-phenylen)bis(phthalsäure)Dianhydrid und 4,4'-Methylendi(1,4-phenylene)bis(phthalsäure)Dianhydrid.

[0042] Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Tetracarboxylsäure-Dianhydride, welche dazu verwendet werden, das tetravalente organische Radikal T¹ zu bilden, ausgewählt sind aus 1,2,3,4-Cyclobutantetracarboxylsäure-Dianhydrid, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarboxylsäure-Dianhydrid, 2,3,5-Tricarboxycyclopentylessigsäure-Dianhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-dicarboxylsäure-Dianhydrid, 4-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)tetrahydronaphthalin-1,2-dicarboxylsäure-Dianhydrid, 4,4'-(Hexafluoroisopropyliden)diphthalsäure-Dianhydrid und Bicyclo[2.2.2]oct-7-en-2,3,5,6-tetracarboxylsäure-Dianhydrid.

[0043] Jede der Gruppen T² und T³ kann abgeleitet werden von einem aliphatischen, alizyklischen oder aromatischen Dicarboxylsäure-Anhydrid.

[0044] Die Gruppen T² und T³ sind vorzugsweise trivalente aromatische oder alizyklische Gruppen, deren drei Valenzen verteilt sind zwischen drei verschiedenen Kohlenstoff-Atomen, mit der Massgabe, dass zwei der Valenzen bei benachbarten Kohlenstoff-Atomen angeordnet sind. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Gruppen T² und T³ trivale Benzolderivate sind.

[0045] Die Gruppe S⁴ ist vorzugsweise ausgewählt aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -(CH₂)_r-, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NR¹-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-NR¹-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-CO-O- und -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-CO-, wobei R¹ wie oben definiert ist; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen; und r + s ≤ 21. Es ist noch bevorzugter, dass r und s jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellen. Es ist besonders bevorzugt, dass r+s≤15.

[0046] Beispiele von bevorzugten Gruppen S⁴ schliessen folgende Gruppen ein: 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecyl, 3-Methyl-1,4-butyl, 3-Propylenoxy, 3-Propylenoxycarbonyl, 2-Ethylencarbonyloxy, 4-Butylenoxy, 4-Butylenoxycarbonyl, 3-Propylencarbonyloxy, 5-Pentylenoxy, 5-Pentylenoxycarbonyl, 4-Butylencarbonyloxy, 6-Hexylenoxy, 6-Hexylenoxycarbonyl, 5-Pentylencarbonyloxy, 7-Heptylenoxy, 7-Heptylenoxycarbonyl, 6-Hexylencarbonyloxy, 8-Octylenoxy, 8-Octylenoxycarbonyl, 7-Heptylenoxycarbonyl, 9-Nonylenoxy, 9-Nonylenoxycarbonyl, 8-Octylencarbonyloxy, 10-Decylenoxy, 10-Decylenoxycarbonyl, 9-Nonylencarbonyloxy, 11-Undecylenoxy, 11-Undecylenoxycarbonyl, 10-Decylencarbonyloxy, 12-Dodecylenoxy, 12-Dodecylencarbonyloxy, 11-Undecylencarbonyloxy, 3-Propyleniminocarbonyl, 4-Butyleniminocarbonyl, 5-Pentyleniminocarbonyl, 6-Hexyleniminocarbonyl, 7-Heptyleniminocarbonyl, 8-Octyleniminocarbonyl, 9-Nonyleniminocarbonyl, 10-Decyleniminocarbonyl, 11-Undecyleniminocarbonyl, 12-Dodecyliminocarbonyl, 2-Ethylencarbonylimino, 3-Propylencarbonylimino, 4-Butylencarbonylimino, 5-Pentylencarbonylimino, 6-Hexylencarbonylimino, 7-Heptylenencarbonylimino, 8-Octylenencarbonylimino, 9-Nonylencarbonylimino, 10-Decylencarbonylimino, 11-Undecylencarbonylimino, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylenoxy und ähnliche.

[0047] Die Gruppen S⁵ und S⁸ sind vorzugsweise ausgewählt aus einer Einfach-Bindung, -(CH₂)_r-, -O-(CH₂)_r-, -CO-(CH₂)_r-, -CO-O-(CH₂)_r-, -O-CO-(CH₂)_r-, -NR¹-CO-(CH₂)_r-, -NR¹-(CH₂)_r-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-, -NR¹-CO-(CH₂)_r-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-,

-O-(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -O-CO-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s- und -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, wobei R¹ definiert ist wie oben angegeben; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen; und r + s ≤ 21. Es ist noch bevorzugter, dass r und s jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellen. Es ist weiter bevorzugt, dass r + s ≤ 15.

[0048] Beispiele von bevorzugten Gruppen S⁵ und S⁸ beinhalten 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylen, 3-Methyl-1,4-Butylen, 2-Oxyethylen, 3-Oxypropylen, 4-Oxybutylen, 5-Oxypentylen, 6-Oxyhexylen, 7-Oxyheptylen, 8-Oxyoctylen, 9-Oxynonylen, 10-Oxydecylen, 11-Oxyundecylen, 12-Oxydodecylen, 2-(Oxy-carbonyl)ethylen, 3-(Oxycarbonyl)propylen, 4-(Oxycarbonyl)butylen, 5-(Oxycarbonyl)pentylén, 6-(Oxycarbonyl)hexylen, 7-(Oxycarbonyl)heptylen, 8-(Oxycarbonyl)octylen, 9-(Oxycarbonyl)nonylen, 10-(Oxycarbonyl)de-cylen, 11-(Oxycarbonyl)undecylen, 12-(Oxycarbonyl)dodecylen, 2-(Carbonyloxy)ethylen, 3-(Carbonyloxy)pro-pylen, 4-(Carbonyloxy)butylen, 5-(carbonyloxy)pentylén, 6-(Carbonyloxy)hexylen, 7-(Carbonyloxy)heptylen, 8-(Carbonyloxy)octylen, 9-(Carbonyloxy)nonylen, 10-(Carbonyloxy)decylen, 11-(Carbonyloxy)undecylen, 12-(Carbonyloxy)dodecylen, 2-(Carbonylimino)ethylen, 3-(Carbonylimino)propylen, 4-(Carbonylimino)butylen, 5-(Carbonylimino)pentylén, 6-(Carbonylimino)hexylen, 7-(Carbonylimino)heptylen, 8-(Carbonylimino)octylen, 9-(Carbonylimino)nonylen, 10-(Carbonylimino)decylen, 11-(Carbonylimino)undecylen, 12-(Carbonylimino)do-decylen, 2-Iminoethylen, 3-Iminopropylen, 4-Iminobutylen, 5-Iminopentylen, 6-Iminohexylen, 7-Iminoheptylen, 8-Iminoctylen, 9-Iminononylen, 10-Iminodecylen, 11-Iminoundecylen, 12-Iminododecylen, 2-Iminocarbonyl-ethylen, 3-Iminocarbonylpropylen, 4-Iminocarbonylbutylen, 5-Iminocarbonylpentylen, 6-Iminocarbonylhexylen, 7-Iminocarbonylheptylen, 8-Iminocarbonyloctylen, 9-Iminocarbonylnonylen, 10-Iminocarbonyldecylen, 11-Iminocarbonylundecylen, 12-Iminocarbonyldodecylen, 2-(2-Ethyleneoxy)ethylen, 2-(3-Propyleneoxy)ethylen, 6-(4-Butyleneoxy)hexylen, 2-(2-Ethyleniminocarbonyl)ethylen, 2-(3-Propyleniminocarbonyl)ethylen, 6-(4-Butyleniminocarbonyl)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylen und ähnliche.

[0049] Die Gruppen S⁶ und S⁷ sind vorzugsweise ausgewählt aus einer Einfach-Bindung, -(CH₂)_r, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NR¹-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r-, -CO-O-(CH₂)_r-, -O-CO-(CH₂)_r-, -NR¹-CO-(CH₂)_r-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-, -NR¹-(CH₂)_r-, -O-(CH₂)_r-CO-O-, -O-(CH₂)_r-O-CO-, -O-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -NR¹-(CH₂)_r-CO-O-, -NR¹-(CH₂)_r-O-, -NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -NR¹-(CH₂)_r-O-CO-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-CO-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-, -O-CO-(CH₂)_r-O-, -O-CO-(CH₂)_r-NR¹-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-O-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-CO-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹CO-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, wobei R¹ definiert ist wie oben angegeben; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 darstellen; und r + s ≤ 21. Es ist noch bevorzugter, dass r und s jeweils eine ganze Zahl von 2 bis 12 darstellen. Es ist insbesondere bevorzugt, dass r + s ≤ 15.

[0050] Beispiele von bevorzugten Gruppen S⁶ und S⁷ schliessen ein: 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen, 1,11-Undecylen, 1,12-Dodecylene, 3-Methyl-1,4-Butylen, 3-Propylenoxy, 3-Propylenoxycarbonyl, 2-Ethylencarbonyloxy, 4-Butylenoxy, 4-Butylenoxycarbonyl, 3-Propylen carbonyloxy, 5-Pentylenoxy, 5-Pentylenoxycarbonyl, 4-Butylen carbonyloxy, 6-Hexylenoxy, 6-Hexylenoxycarbonyl, 5-Pentylencarbonyloxy, 7-Heptylenoxy, 7-Heptylenoxycarbonyl, 6-Hexylen carbonyloxy, 8-Octylenoxy, 8-Octylenoxycarbonyl, 7-Heptylen carbonyloxy, 9-Nonylenoxy, 9-Nonylenoxycarbonyl, 8-Octylen carbonyloxy, 10-Decylenoxy, 10-Decylenoxycarbonyl, 9-Nonylen carbonyloxy, 11-Undecylenoxy, 11-Undecylenoxycarbonyl, 10-Decylen carbonyloxy, 12-Dodecyleneoxy, 12-Dodecyleneoxycarbonyl, 11-Undecylen carbonyloxy, 3-Propyleniminocarbonyl, 4-Butyleniminocarbonyl, 5-Pentyl eniminocarbonyl, 6-Hexyleniminocarbonyl, 7-Heptyleniminocarbonyl, 8-Octyleniminocarbonyl, 9-Nonyleniminocarbonyl, 10-Decyleniminocarbonyl, 11-Undecyleniminocarbonyl, 12-Dodecyleneiminocarbonyl, 2-Ethylencarbonylimino, 3-Propylen carbonylimino, 4-Butylen carbonylimino, 5-Pentylencarbonylimino, 6-Hexylen carbonylimino, 7-Heptylen carbonylimino, 8-Octylen carbonylimino, 9-Nonylen carbonylimino, 10-Decylen carbonylimino, 11-Undecylen carbonylimino, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylen, 6-(3-Propylenoxy)hexylenoxy, 6-(3-Propyleniminocarbonyloxy)hexylenoxy, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylen, 6-(3-Propyleniminocarbonyl)hexylenoxy, 1,2-Ethylendioxy, 1,3-Propylendioxy, 1,4-Butylendioxy, 1,5-Pentylendioxy, 1,6-Hexylendioxy, 1,7-Heptylendioxy, 1,8-Octylendioxy, 1,9-Nonylendioxy, 1,10-Decylendioxy, 1,11-Undecylendioxy, 1,12-Dodecylendioxy und ähnliche.

[0051] Das aliphatische, alizyklische oder aromatische divalente Radikal F kann abgeleitet werden von aliphatischen, alizyklischen oder aromatischen Diaminen durch formale Entfernung der Amino-Gruppe. Beispiele von aliphatischen oder alizyklischen Diaminen, von welchen das Radikal F abgeleitet werden kann, schliessen ein: Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, 1,7-Heptylendiamin, 1,8-Octylendiamin, 1,9-Nonylendiamin, 1,10-Decylendiamin, 1,11-Undecylendiamin, 1,12-Dodecylendiamin, α,α' -Diamino-m-xylool, α,α' -Diamino-p-xylool, (5-Amino2,2,4-trimethylcyclopentyl)methylamin, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,3-bis(Methylamino)cyclohexan und 4,9-Dioxadodecan-1,12-diamin.

[0052] Beispiele von aromatischen Diaminen, von welchen das Radikal F abgeleitet werden kann, schliessen ein: 3,5-Diaminobenzoësäure-Methylester, 3,5-Diaminobenzoësäure-Hexylester, 3,5-Diaminobenzoësäure-Dodecylester, 3,5-Diaminobenzoësäure-Isopropylester, 4,4'-Methylendianilin, 4,4'-Ethylen-dianilin, 4,4'-Diamino-3,3'-Dimethyldiphenylmethan, 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 4,4'-Diaminodiphenylether, 1,5-Diaminonaphthalin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, 3,4'-Diaminodiphenylether, 3,3'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diamino-2,2'-dimethylbibenzyl, bis[4-(4-Aminophenoxy)phenyl]sulfon, 1,4-bis(4-Aminophenoxy)benzol, 1,3-bis(4-Aminophenoxy)benzol, 1,3-bis(3-Aminophenoxy)benzol, 2,7-Diaminofluoren, 9,9-bis(4-Aminophenyl)fluoren, 4,4'-Methylenbis(2-chloroanilin), 4,4'-bis(4-Aminophenoxy)biphenyl, 2,2',5,5'-Tetrachloro-4,4'-diaminobiphenyl, 2,2'-Dichloro-4,4'-diamino-5,5'-dimethoxybiphenyl, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminobiphenyl, 4,4'-(1,4-Phenylenisopropyliden)bisanilin, 4,4'-(1,3-Phenylenisopropyliden)bisanilin, 2,2-bis[4-(4-Aminophenoxy)phenyl]propan, 2,2-bis[3-(4-Aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropan, 2,2-bis[3-Amino-4-methylphenyl]hexafluoropropan, 2,2-bis(4-Aminophenoxy)hexafluoropropan, 2,2'-bis[4-(4-Amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl]hexafluoropropan, 4,4'-diAmino-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl, und 4,4'-bis[(4-Amino-2-trifluoromethyl)phenoxy]-2,3,5,6,2',3',5',6'-octafluorobiphenyl.

[0053] Die Gruppe E kann divalent, trivalent oder tetravalent sein. Wenn E divalent ist, dient es dazu, die Gruppen S⁴ und S⁵, respektive S⁶ und S⁷ oder S⁸ und N die Gruppen III bis VII zu verbinden. Es ist klar, dass wenn E eine divalente Gruppe ist, die Monomer-Einheit, von welcher es einen Bestandteil bildet, nicht verbunden ist mit einer Seitenketten-Gruppe nach Formel (I). Wenn E eine trivale oder eine tetravalente Gruppe ist, dient es dazu, die Monomer-Einheit, von welcher es einen Teil bildet, mit einer oder zwei Seitenketten-Gruppen der Formel (I) zu verbinden. Es ist bevorzugt, dass das photoaktive Polymer weniger als 75 % von Monomer-Einheiten enthaltend eine divalente Gruppe E, vorzugsweise weniger als 50% und insbesondere weniger als 30 % enthält. Monomer-Einheiten enthaltend eine trivale Gruppe E sind bevorzugt.

[0054] Die Bausteine der Formel III, V und VII sind Amidsäure-Gruppierungen oder Amidsäureester-Gruppierungen (d.h. Carboxamid-Carboxylsäure-Gruppierungen oder Carboxamid-Carboxylsäureester-Gruppierungen), welche einerseits als Resultat einer unvollständigen Imidisierung in der Polyimidkette resultieren können. Auf der anderen Seite sind Polymere, welche nur aus Bausteinen der Formel III, V oder VII bestehen, d.h. Polyamidsäuren oder Polyamidsäureester, wichtige Vorläufer für die Herstellung von den Polyimiden entsprechend der Erfindung und sind ebenfalls eingeschlossen in der vorliegenden Erfindung. Von diesen Polymeren, welche Gruppen der Formeln III, V oder VII enthalten, wird der Vorzug jenen gegeben, in welchen G Wasserstoff ist, d.h. jenen, welche ausschliesslich aus Polyamidsäuregruppen bestehen oder solche enthalten.

[0055] Die Polymere der Erfindung können hergestellt werden unter Verwendung von Methoden, welche dem Fachmann bekannt sind und ein zweiter Aspekt der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Komponente nach Formel I wie oben definiert zur Verfügung.

[0056] Polyamidsäuren und Polyimide der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden in Übereinstimmung mit bekannten Methoden wie beispielsweise jenen beschrieben in Plast. Eng. 36 (1996) (Polyimides, fundamentals and applications).

[0057] Beispielsweise wird die Polykondensations-Reaktion für die Herstellung der Polyamidsäuren durchgeführt in einer Lösung in einem polaren, aprotischen, organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise in γ -Butyrolacton, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylformamid. In den meisten Fällen werden äquimolare Anteile des Dianhydrids und des Diamins verwendet, d.h. eine Amino-Gruppe pro Anhydrid-Gruppe. Wenn es gewünscht wird, das Molekulargewicht des Polymers zu stabilisieren, ist es zu diesem Zwecke möglich, einen Überschuss oder einen weniger als stoichiometrischen Anteil von einer der zwei Komponenten zuzugeben, oder eine monofunktionale Komponente zuzugeben in Form eines Dicarboxylsäure-Monoanhydrides oder in Form eines Monoamins. Beispiele von solchen monofunktionalen Komponenten sind Maleinsäure-Anhydrid, Phthalsäure-Anhydrid, Anilin usw. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Tempera-

tur von weniger als 100°C durchgeführt.

[0058] Die Zykлизierung der Polyamidsäuren zur Bildung der Polyimide kann durch Erwärmung durchgeführt werden, d.h. durch Kondensation unter Entfernung von Wasser oder durch andere Imidisierungs-Reaktionen mit Reagenzien. Wenn ausschliesslich thermisch durchgeführt, ist die Imidisierung der Polyamidsäuren nicht immer vollständig, d.h. die resultierenden Polyimide können immer noch Anteile von Polyamidsäure enthalten. Die Imidisierungsreaktionen werden generell bei einer Temperatur von 60–250° durchgeführt, aber vorzugsweise bei weniger als 200°C. Um Imidisierungen bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen zu erreichen, werden zusätzlich in die Reaktionsmischung Reagenzien eingemischt, welche die Entfernung von Wasser erleichtern. Solche Reagenzien sind beispielsweise Mischungen aus Säure-Anhydriden, wie beispielsweise Essigsäure-Anhydrid, Propionsäure-Anhydrid, Phthalsäure-Anhydrid, Trifluoroessigsäure-Anhydrid und tertiäre Amine, wie Triethylamin, Trimethylamin, Tributylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin, Lutidin, Collidin usw. Die Menge von in diesem Fall verwendeten Reagenzien ist vorzugsweise wenigstens zwei Äquivalente von Amin und vier Äquivalente von Essigsäure pro Äquivalent Polyamidsäure, welches zu kondensieren ist.

[0059] Die Imidisierungs-Reaktion kann vor oder alternativ auch erst nach der Auftragung auf einen Träger durchgeführt werden. Letztere Variante ist insbesondere dann bevorzugt, wenn das Polyimid, welches in Frage steht, eine schlechte Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln hat.

[0060] Die Polyamidsäuren und die Polyimide der vorliegenden Erfindung haben eine intrinsische Viskosität vorzugsweise im Bereich von 0.05 bis 10 dL/g, bevorzugtermassen 0.05 bis 5 dL/g. Hierbei ist die intrinsische Viskosität ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$) bestimmt durch Messung einer Lösung, enthaltend ein Polymer in einer Konzentration von 0.5 g/100 ml für seine Viskosität bei 30 °C unter Verwendung von N-Methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel.

[0061] Die Polyamidsäure-Gruppen oder Polyimid-Gruppen der vorliegenden Erfindung enthalten vorzugsweise von 2 bis 2000 Monomereinheiten, insbesondere von 3 bis 200.

[0062] Additive wie Silan-enthaltende Komponenten und Epoxy-enthaltende Vernetzungsmittel können den Polymeren nach der Erfindung zugefügt werden, um die Adhäsion des Polymers auf einem Substrat zu verbessern. Geeignete Silan-enthaltende Komponenten sind beschrieben in Plast. Eng. 36 (1996) (Polyimides, fundamentals and applications). Geeignete Epoxy-enthaltende Vernetzungsmittel beinhalten 4,4'-Methylenbis(N,N-diglycidylanilin), Trimethylolpropan triglycidylether, Benzol-1,2,4,5-tetracarboxylsäure 1,2:4,5-N,N'-diglycidylimid, Polyethylenglykoldiglycidylether, N,N-Diglycidylcyclohexylamin und ähnliche.

[0063] Weitere Additive wie Photosensitiser, ein Photoradikal-Generator und/oder ein kationischer Photoinitiator kann ebenfalls den Polymeren der Erfindung zugefügt werden. Geeignete photoaktive Additive schliessen 2,2-Dimethoxyphenylethanon, eine Mischung von Diphenylmethanon und N,N-Dimethylbenzolamin oder Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Xanthon, Thioxanthon, IRGACURE™ 184, 369, 500, 651 und 907 (Ciba), Michler's Keton, Triarylsulfoniumsalze und ähnliche ein.

[0064] Die Polymere entsprechend der Erfindung können allein oder in Kombination mit anderen Polymeren, Oligomeren, Monomeren, photoaktiven Polymeren, photoaktiven Oligomeren und/oder photoaktiven Monomeren verwendet werden, abhängig von der Anwendung in welcher das Polymer eingesetzt werden soll. Entsprechend kann gesehen werden, dass es durch Variation der Zusammensetzung der Polymerschicht möglich ist, Eigenschaften wie beispielsweise einen induzierten Pretilt-Winkel, gute Oberflächenanfeuchtung, hohe Voltage Holding Ratio, eine spezifische Verankerungsenergie etc., eingestellt werden können.

[0065] Polymer-Schichten können einfach aus den Polymeren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, und ein dritter Aspekt der Erfindung stellt eine Polymerschicht zur Verfügung, enthaltend ein Polymer entsprechend der vorliegenden Erfindung in vernetzter Form. Die Polymerschicht wird vorzugsweise hergestellt durch Auftragen von einem oder mehreren Polymeren entsprechend der Erfindung auf einen Träger und, nach einem beliebigen Imidisierungs-Schritt, welcher notwendig sein kann, vernetzen des Polymers oder der Polymer-Mischung durch Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht. Es ist möglich, die Richtung der Orientierung und den Tilt-Winkel innerhalb der Polymer-Schicht durch Kontrolle der Richtung der Einstrahlung des linear polarisierten Lichtes zu variieren. Es kann gesehen werden, dass es durch selektive Einstrahlung von spezifischen Regionen der Polymerschicht möglich ist, sehr spezifische Regionen der Schicht auszurichten und Schichten mit einem definierten Tilt-Winkel zur Verfügung zu stellen. Diese Orientierung und der Tilt wird in der Polymerschicht durch den Prozess des Vernetzens beibehalten.

[0066] Es kann gesehen werden, dass die Polymerschichten nach der vorliegenden Erfindung auch als Orientierungsschichten für Flüssigkristalle verwendet werden können, und in einer bevorzugten Ausführungsform gemäss einem dritten Aspekt der Erfindung wird eine Orientierungsschicht zur Verfügung gestellt, enthaltend ein oder mehrere Polymere entsprechend der Erfindung in vernetzter Form. Solche Orientierungs-Schichten können verwendet werden in der Herstellung von optischen, konstruktiven Elementen, vorzugsweise in der Herstellung von Hybridschicht-Elementen.

[0067] Die Orientierungsschichten sind geeignet herstellbar aus einer Lösung des Polymer-Materials. Die Polymerlösung wird auf einen Träger aufgetragen, welcher optional mit einer Elektrode versehen ist (beispielsweise eine Glasplatte, beschichtet mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) in einem Spincoating-Prozess, zur Herstellung von homogenen Schichten einer Dicke von 0.05 bis 50 µm. Zur Auftragung des Polymer-Materials können generell verschiedene Beschichtungstechniken verwendet werden wie Spincoating, Meniskuscoating, Wirecoating, Slotcoating, Offsetprint, Flexoprint, und Gravur-Printing.

[0068] Die resultierende Schicht wird imidisiert, wenn erforderlich, und kann dann selektiv orientiert werden durch Einstrahlung mit einer Hochdruck-Quecksilberdampf-Lampe, einer Xenon-Lampe oder einem gepulsten UV-Laser, unter Verwendung eines Polarisators und optional einer Maske zur Schaffung von Bildern von Strukturen. Die Einstrahlungszeit hängt vom Output der individuellen Lampe ab und kann von ein paar Sekunden bis zu mehreren Stunden betragen. Die Vernetzungsreaktion kann auch durchgeführt werden durch Einstrahlung unter Verwendung von Filtern, welche, beispielsweise, nur die Strahlung geeignet für die Vernetzungsreaktion hindurchlassen.

[0069] Es kann gesehen werden, dass die Polymerschichten der Erfindung in der Herstellung von optischen oder elektro-optischen Vorrichtungen mit wenigstens einer Orientierungsschicht verwendet werden können, sowie auch für unstrukturierte oder strukturierte optische Elemente und Mehrschicht-Systeme; insbesondere zur Verwendung in Vertical Aligned Nematic (VAN) LCDs und Hybrid Aligned Nematic (HAN) LCDs.

[0070] Eine weitere Ausführungsform des dritten Aspekts der Erfindung stellt eine optische oder elektrooptische Vorrichtung enthaltend ein oder mehrere Polymere entsprechend dem ersten Aspekt der Erfindung in vernetzter Form zur Verfügung. Die elektrooptische Vorrichtung kann mehr als eine Schicht enthalten. Die oder jede der Orientierungsschichten kann eine oder mehrere Regionen von unterschiedlicher räumlicher Orientierung enthalten.

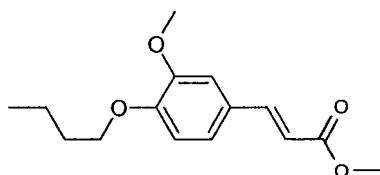
[0071] Die Polymere in Übereinstimmung mit der Erfindung werden detaillierter durch die folgenden Beispiele angegeben.

Beispiel 1

[0072] 182.5 mg (0.9306 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutanantetracarboxylsäure-Dianhydrid wurden zu einer Lösung von 0.501 g (1.0339 mmol) 3,5-Diaminobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butoxyphenyl)acryloyloxy]hexylester in 3.5 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Anschliessend wurde bei 0°C während 2 Std. gerührt. Dann wurden 20.3 mg (0.1035 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutanantetracarboxylsäure-Dianhydrid zugegeben. Man liess anschliessend die Mischung während 44 Std. bei Raumtemperatur reagieren. Die Polymermischung wurde mit 3.5 ml THF verdünnt, in 200 ml Diethylether gekippt und durch Filtration gesammelt. Das Polymer wurde ausgefällt aus THF (10 ml) in 600 ml Wasser unter Ausbeute, nach Trocknen bei Raumtemperatur unter Vakuum, von 0.61 g von Polyamidsäure 1 in Form eines beigen Pulvers $[\eta] = 0.52$ dL/g.

[0073] Der 3,5-Diaminobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butoxyphenyl)acryloyloxy]hexylester, welcher als Ausgangsmaterial verwendet wurde, wurde in Übereinstimmung mit der folgenden Vorschrift hergestellt.

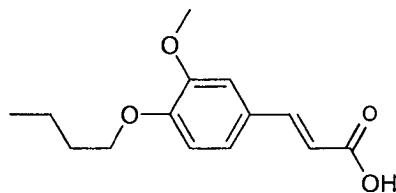
Herstellung von (E)-4-Butyloxy-3-Methoxyzimtsäuremethylester



[0074] 4.16 g (20.0 mmol) Ferulasäuremethylester wurden in 115 ml 2-Butanon aufgelöst. 2.09 ml (22.0 mmol) n-Butylbromid und 11.06 g (80 mmol) Kalziumcarbonat wurden zugegeben. Die Reaktions-Suspension

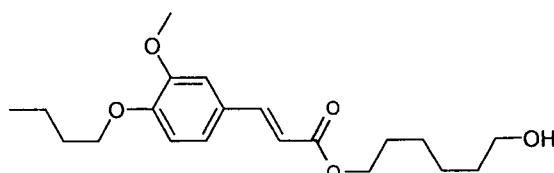
wurde dann unter Rückflusstemperatur während 20 Std. erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Das Filtrat wurde durch Abdampfen konzentriert. Das Rohprodukt wurde umkristallisiert aus 42 ml Isopropylalkohol und lieferte 4.85 g (92 %) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäuremethylester als weisse Kristalle.

Herstellung von (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure



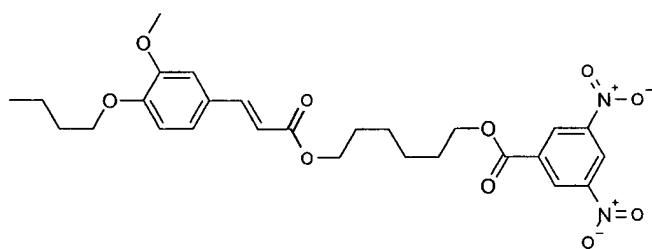
[0075] 10 g (0.15 mol) Kaliumhydroxid wurde in einer Mischung von 200 ml Methylalkohol und 5 ml Wasser aufgelöst. 4.85 g (18.35 mmol) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäuremethylester wurden zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschliessend auf 60°C erhitzt. Nach 2.5 Std. wurde die Mischung durch Abdampfen konzentriert. Der Rest wurde in 100 ml kaltem Wasser aufgelöst und auf pH=1 mit 13.5 ml hydrochloriger Säure 37 wt. % angesäuert. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, und bei 50°C unter Vakuum getrocknet, was 4.24 g (92 %) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure als weisse Kristalle ergab.

Herstellung von (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure 6-hydroxyhexylester



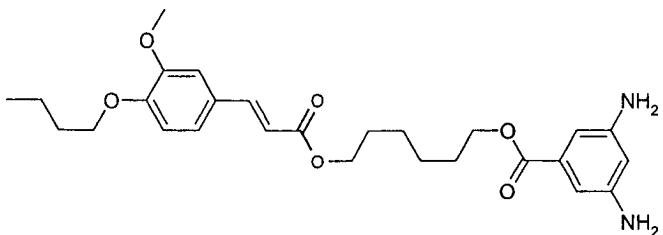
[0076] 1.38 g (5.50 mmol) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure wurden in 3 ml Acetonitril suspendiert. Eine Mischung von 0.84 g (5.50 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5) (DBU) und 3 ml Acetonitril wurden tropfenweise über eine Zeitspanne von 5 Minuten zugegeben. 0.46 g (1.25 mmol) Tetrabutylammonium iodid und 0.68 g (5.00 mmol) 6-Chlorohexanol wurden zugegeben und die resultierende Mischung wurde dann unter Rückfluss während 6 Std. gehalten. Die Reaktionsmischung wurde gekühlt und dann unter Verwendung von Ethylacetat und Wasser extrahiert. Die Ethylacetat-Phase wurde mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und durch Rotationsverdampfen konzentriert. Der Rest wurde durch Chromatographie unter Verwendung einer Silicagel-Säule (120 g) und Toluol:Ethylacetat (1:1) als Laufmittel gereinigt, was 1.39 g (79 %) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure 6-hydroxyhexylester als farbloses Öl ergab.

3,5-Dinitrobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloxy]hexylester



[0077] 3.00 g (8.56 mmol) (E)-4-Butyloxy-3-methoximtsäure 6-hydroxyhexylester 2.07 g (8.98 mmol) 3,5-dinitrobenzoylchlorid und 10 mg 4-Dimethylaminopyridin wurden in 30 ml Dichloromethan aufgelöst. Die Lösung wurde anschliessend auf 0°C gekühlt und dann wurden 3.5 ml (43.36 mmol) Pyridin tropfenweise während 20 Min. zugegeben. Nach 2.5 Std. bei 0°C wurde die Reaktionsmischung zwischen Dichloromethan und Wasser aufgeteilt. Die organische Phase wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, gefiltert und durch Rotationsverdampfen konzentriert. Chromatographie des Restes über 50 g Silicagel unter Verwendung von Toluol:Ethylacetat (9:1) lieferte 3.80 g (81 %) 3,5-Dinitrobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloxy]hexylester als gelbes Öl.

3,5-Diaminobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester



[0078] 3.80 g (6.98 mmol) 3,5-Dinitrobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester und 1.47 g (27.48 mmol) Ammoniumchlorid wurden in 75 ml einer Mischung bestehend aus Methanol:Wasser 9:1 suspendiert. 9.07 g (0.139 mol) Zinkpulver wurden dann in einer Portion beigegeben. Die Reaktionstemperatur stieg auf 36°C. Die Suspension wurde dann auf 40°C erhitzt während 1.5 Std. Die Reaktions-Suspension wurde aufgeteilt zwischen Dichloromethan und Wasser. Die resultierende Suspension wurde filtriert, die organische Phase wurde mit einer gesättigten Natriumbicarbonat-Lösung und wiederholt mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde dann über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und durch Verdampfen konzentriert, was 3.47 g (99 %) 3,5-Diaminobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester als gelbes Öl ergab.

Beispiel 2

[0079] 177.0 mg (0.9025 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid wurden zu einer Lösung von 0.500 g (1.0028 mmol) 3,5-Diaminobenzoesäure 6-[3-(3-methoxy-4-pentyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester in 3.1 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Anschliessend wurde bei 0°C während zwei Stunden gerührt. Dann wurden weitere 19.7 mg (0.1003 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid zugegeben. Man liess anschliessend die Mischung während 21 Std. bei Raumtemperatur reagieren. Die Polymermischung wurde mit 3.5 ml THF verdünnt, in 200 ml Diethylether gestürzt und gesammelt. Das Polymer wurde ausgefällt aus THF (10 ml) in 600 ml Wasser, was nach Trocknung bei Raumtemperatur unter Vakuum 0.59 g Polyamidsäure 2 in der Form eines beigen Pulvers ergab; $[\eta] = 0.52 \text{ dL/g}$.

[0080] Der 3,5-Diaminobenzoësäure 6-[3-(3-methoxy-4-pentyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester, welcher als Ausgangsmaterial verwendet wurde, wurde hergestellt unter Verwendung des Verfahrens entsprechend Beispiel 1.

Beispiel 3

[0081] 182.1 mg (0.9285 mmol) von 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid wurden zu einer Lösung von 0.2572 g (0.5158 mmol) 3,5-Diaminobenzoesäure 6-[3-(3-methoxy-4-pentyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester zugegeben und 0.2500 g (0.5159 mmol) 3,5-Diaminobenzoesäure 6-[3-(3-methoxy-4-butyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester in 3.5 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Anschliessend wurde bei 0°C während 2 Std. gerührt. Dann wurden weitere 20.2 mg (0.1030 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid zugegeben. Anschliessend liess man die Mischung während 22 Std. bei Raumtemperatur reagieren. Die Polymermischung wurde mit 3.5 ml THF verdünnt, und in 200 ml Diethylether gestürzt und eingesammelt. Das Polymer wurde ausgefällt aus THF (10 ml) in 600 ml Wasser, was nach Trocknung bei Raumtemperatur unter Vakuum 0.65 g Polyamidsäure 3 in der Form eines beigen Pulvers ergab; $[\eta] = 0.52 \text{ dL/g}$.

Beispiel 4

[0082] 148.4 mg (0.7567 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid wurden zu einer Lösung von 500.0 g (0.8406 mmol) 3,5-Diaminobenzoesäure 11-[3-(3-methoxy-4-cyclohexylmethoxyphenyl)acryloyloxy]undecylester in 3.5 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Anschliessend wurde bei 0°C während 2 Std. gerührt. 16.5 mg (0.0841 mmol) von 1,2,3,4-Cyclobutan-tetracarboxylsäure-Dianhydrid wurden zugegeben. Man liess die Mischung anschliessend während 21 Std. bei Raumtemperatur reagieren. Die Polymermischung wurde mit 3.5 ml THF verdünnt und in 200 ml Diethylether gestürzt und eingesammelt. Das Polymer wurde ausgefällt aus THF (10ml) in 600 ml Wasser, was nach Trocknung bei Raumtemperatur unter Vakuum 0.55 g Polyamidsäure 4 in Form eines beigen Pulvers ergab; $[\eta] = 0.31 \text{ dL/g}$.

Beispiel 5

[0083] Die Herstellung wurde analog zum Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung von 208.3 mg (0.1.062 mmol) von 1,2,3,4-Cyclobutantetracarboxylsäure-Dianhydrid und 480.7 g (1.062 mmol) 3,5-Diaminobenzosäure 6-[3-(4-pentylphenyl)acryloyloxy]hexylester, was 0.60 g Polyamidsäure 5 in der Form eines beigen Pulvers ergab; $[\eta] = 0.94 \text{ dL/g}$.

Beispiel 6

[0084] Die Herstellung wurde analog zum Beispiel 1 durchgeführt unter Verwendung von 215.7mg (0.1.100 mmol) 1,2,3,4-Cyclobutantetracarboxylsäure-Dianhydrid und 480.7 g (1.100 mmol) 3,5-Diaminobenzoesäure 6-[3-(4-butyloxyphenyl)acryloyloxy]hexylester was 0.67 g Polyamidsäure 6 in Form eines beigen Pulvers ergab; $[\eta] = 0.86 \text{ dL/g}$.

Beispiel 7: Herstellung einer Orientierungsschicht

[0085] Eine 2 %-ige Lösung einer Polyamidsäure 1 in Cyclopentanon wurde über einen 0.2 μm Teflonfilter filtriert und auf eine Glasplatte, welche mit Indium Zinn Oxid (ITO), beschichtet worden war in einem Spincoating-Apparat bei 3000 U/min während 60 Sekunden aufgetragen. Der resultierende Film wurde während 15 Minuten bei 130 °C vorgetrocknet und dann während einer Stunde bei 180°C imidisiert unter Bildung des Polyimides.

[0086] Die so beschichtete Glasplatte wurde dann während 4 Minuten mit dem linear polarisierten UV-Licht einer 350W Hochdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Eine flüssigkristalline Mischung von Diacrylaten wurde dann durch Spincoating auf die bestrahlte Schicht aufgetragen und anschliessend durch isotropes UV-Licht während 30 Minuten vernetzt. Unter einem Polarisationsmikroskop wurde eine uniaxiale doppelbrechende Schicht von orientierten Flüssigkristall-Molekülen beobachtet. Unter Verwendung eines Tilt-Kompensators wurde bestätigt, dass die Orientierungsrichtung mit der Polarisationsrichtung des bei der Bestrahlung der Polyimidschicht verwendeten Lichtes übereinstimmt.

Beispiel 8: Herstellung einer Orientierungsschicht mit einem definierten Tilt-Winkel

[0087] Zwei Glasplatten, beschichtet mit Polyamidsäure 1 wie in Beispiel 7 wurden 4 Minuten mit linear polarisiertem Licht angestrahlt, wobei die Einstrahlungsrichtung des Lichtes 40° geneigt war, relativ zur Normalen der Platte. Die Polarisationsrichtung des Lichtes wurde in der Ebene gehalten, definiert durch den Einfallwinkel des Lichtes und der Normalen der Platte. Aus beiden Platten wurde eine Zelle mit 20 μm Abstand gebaut, so dass die bestrahlten Flächen gegeneinander zeigten und die vorherigen Polarisationsrichtungen der Einstrahlung parallel waren. Die Zelle wurde dann mit einer Flüssigkristallmischung, MLC6610 von Merck in der isotropen Phase bei 105°C gefüllt. Die Zelle wurde dann sukzessive auf Raumtemperatur abgekühlt mit einer Geschwindigkeit im Bereich von 0.1 °C pro Minute, bis 2°C pro Minute. Zwischen gekreuzten Polarisatoren wurde eine uniform orientierte Flüssigkristallschicht beobachtet. Der Tilt-Winkel dieser parallelen Zelle war 86°, bestimmt durch Kristallrotations-Methode.

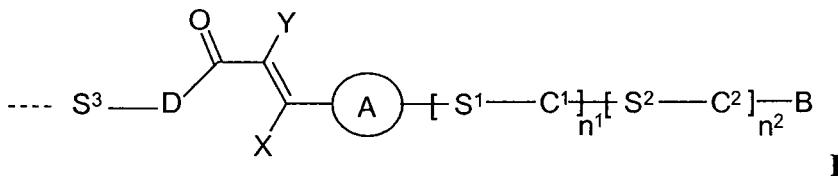
Beispiel 9: Bestimmung der Holding Ratio (HR)

[0088] Zwei Glasplatten, beschichtet in Übereinstimmung mit Beispiel 7, wurden senkrecht während 4 Minuten mit linear polarisiertem UV-Licht bestrahlt. Aus beiden Platten wurde eine Zelle mit 4 μm Abstand gebaut, so dass die angestrahlten Oberflächen gegeneinander zeigten und die vorherigen Polarisationsrichtungen der Einstrahlung parallel waren. Jede Zelle wurde dann bei 120°C unter Hochvakuum während 14 Std. gehalten und anschliessend mit einer TFT Flüssigkristallmischung, MLC6610 von Merck, im Vakuum bei Raumtemperatur gefüllt. Zwischen gekreuzten Polarisatoren wurde eine uniform orientierte Flüssigkristallschicht beobachtet. Vor dem Ausmessen der Holding Ratio (HR) wurde die Zelle zunächst einem Alterungsprozess während 50 Std. bei 120°C ausgesetzt. Der Spannungsabfall V (bei $T = 20 \text{ ms}$) eines Spannungs-Stosses von 64 μs mit V_0 (V bei $t = 0$) = 0.2 V wurde dann gemessen über eine Zeitspanne von $T = 20 \text{ ms}$. Die Holding Ratio, die dann bestimmt wurde, gegeben durch $\text{HR} = V_{\text{rms}} (t = T) / V_0$, war 98 % bei Raum-Temperatur und 91 % bei 80°C.

Patentansprüche

1. Ein fotoaktives Polymer aus der Klasse der Polyimide, Polyamidsäuren und davon abgeleiteten Estern, dadurch gekennzeichnet, dass es als Seitenkette eine fotovernetzbare Gruppe der allgemeinen Formel I auf-

weist:



wobei die gestrichelte Linie den Anknüpfungspunkt an die Polyimid-Hauptkette darstellt und wobei:
 A steht für: Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,5-Thiophenylen, 2,5-Furanylen, 1,4- oder 2,6-Naphthylen, oder Phenylen; optional substituiert durch eine Gruppe ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano oder durch einen zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest, welcher optional durch eine einzelne Cyano-Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert ist, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl $-CH_2-$ Gruppen optional ersetzt sind durch eine Gruppe Q;

B ein unverzweigter oder verzweigter Alkylrest ist, welcher unsubstituiert, mono-substituiert durch Cyano oder Halogen, oder poly-substituiert durch Halogen ist, 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 Gruppen unabhängig durch eine Gruppe Q ersetzt sein können;

C^1 und C^2 jedes für sich unabhängig steht für: eine aromatische oder alicyclische Gruppe, welche unsubstituiert ist, oder substituiert durch Fluor, Chlor, Cyano, oder durch einen zyklischen, unverzweigten oder verzweigten Alkylrest, welcher unsubstituiert, mono-substituiert durch Cyano oder Halogen, oder poly-substituiert durch Halogen ist, 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 Gruppen unabhängig durch eine Gruppe Q ersetzt sein können;

D steht für: ein Sauerstoffatom oder $-NR^1-$, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht;

S^1 und S^2 jedes für sich unabhängig für eine einzelne kovalente Bindung oder eine Spacer-Gruppe steht;

S^3 für eine Spacer-Gruppe steht;

Q für eine Gruppe steht ausgewählt aus: $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-$, $-NR^1-$, $-NR^1-CO-$, $-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-O-$, $-O-CO-NR^1-$, $-NR^1-CO-NR^1-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$ und $-O-CO-O-$, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht;

n^1 und n^2 jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind; und

X, Y jeweils unabhängig voneinander stehen für: Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, oder Alkyl optional substituiert durch Fluor, 1 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisend, wobei optional eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 Gruppen ersetzt sind durch $-O-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ und/oder $-CH=CH-$.

2. Ein Polymer nach Anspruch 1, wobei die Gruppe A optional substituiert ist durch einen zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C_{1-12} Alkylrest, welcher optional substituiert ist durch einen oder mehrere Halogenatome und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl $-CH_2-$ Gruppen unabhängig voneinander optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-$ und $-C\equiv C-$.

3. Ein Polymer nach Anspruch 2, wobei die Gruppe A Phenylen enthält, optional substituiert durch einen unverzweigten oder verzweigten C_{1-12} Alkylrest, welcher Alkylrest durch ein oder mehrere Fluoratome substituiert ist, und wobei eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl $-CH_2-$ Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$ und $-CH=CH-$.

4. Ein Polymer nach Anspruch 3, wobei die Phenylengruppe ein 1,3- oder 1,4-Phenylen umfasst.

5. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gruppe B einen unverzweigten oder verzweigten Alkylrest enthält, welcher unsubstituiert ist, mono-substituiert ist durch Cyano oder Halogen, oder poly-substituiert ist durch Halogen, und welcher 3 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, wobei unabhängig voneinander eine oder mehrere CH_2 Gruppen ersetzt sind durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-$, $-C\equiv C-$, mit der Massgabe, dass Wasserstoffatome nicht direkt miteinander verbunden sind.

6. Ein Polymer nach Anspruch 5, wobei der Alkylrest der Gruppe B 3 bis 12 Kohlenstoffatome aufweist, und wobei unabhängig voneinander eine oder mehrere CH Gruppen ersetzt sein können durch $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, mit der Massgabe, dass Wasserstoffatome nicht direkt miteinander verbunden sind.

7. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei jede der Gruppen C^1 und C^2 ausgewählt ist aus Cyclohexan-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 1,4- oder 2,6-Naphthylen und Phenylen; optional substituiert durch eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano und einem zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C_{1-12} Rest, welcher optional substituiert ist durch eine einzelne Cyanogruppe oder durch ein oder mehrere Halogenatome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl $-CH_2-$

Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -CH=CH-, -C≡C- und -O-CO-O-.

8. Ein Polymer nach Anspruch 7, wobei die Gruppen C¹ und C² ausgewählt sind aus Cyclohexan-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2,6-Naphthylen und Phenylen; optional substituiert durch ein oder mehrere Fluoratome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl -CH₂- Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- und -CH=CH-.

9. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei D ein Sauerstoffatom oder ein -NH- ist.

10. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gruppen S¹ und S² ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -O-, -CO-O-, -O-CO-, -NR¹-, -NR¹-CO-, -CO-NR¹-, -NR¹-CO-O-, -O-CO-NR¹-, -NR¹-CO-NR¹-, -CH=CH-, -C≡C-, -O-CO-O- und einer unverzweigten oder verzweigten Alkylengruppe, in welcher zwei oder drei nicht benachbarte Alkylen -CH₂- Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe Q mit der Massgabe, dass die totale Zahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylen-Gruppe 24 nicht überschreitet, wobei R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht.

11. Ein Polymer nach Anspruch 10, wobei S¹ und S² ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -CO-O-, -O-CO-, -(CH₂)_r, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NR¹-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r, -CO-O-(CH₂)_r, -O-CO-(CH₂)_r, -NR¹-CO-(CH₂)_r, -CO-NR¹-(CH₂)_r, -NR¹-(CH₂)_r, -O-(CH₂)_r-CO-O-, -O-(CH₂)_r-O-CO-, -O-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-(CH₂)_r-NR¹-, -O-(CH₂)_r-O-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -NR¹-(CH₂)_r-CO-O-, -NR¹-(CH₂)_r-O-, -NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -NR¹-(CH₂)_r-O-CO-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-NR¹-, -CO-NR¹-(CH₂)_r-O-CO-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-, -O-CO-(CH₂)_r-O-, -O-CO-(CH₂)_r-NR₂-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-O-, -O-CO-(CH₂)_r-CO-NR¹-, -O-CO-(CH₂)_r-NR¹-CO-, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-NR¹-CO-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O- and -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, wobei R¹ wie in Anspruch 10 definiert ist, und r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 sind.

12. Ein Polymer nach Anspruch 11, wobei S¹ und S² ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, -(CH₂)_r, -(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-CO-O-, -(CH₂)_r-O-CO-, -(CH₂)_r-CO-NH-, -(CH₂)_r-NH-CO-, -O-(CH₂)_r, -CO-O-(CH₂)_r, -CO-NH-(CH₂)_r, -NH-CO-(CH₂)_r, -O-CO-(CH₂)_r, -O-CO-(CH₂)_r-CO-O-, -O-(CH₂)_r-O-CO-, -O-(CH₂)_r-CO-NH-, -O-(CH₂)_r-NH-CO-, -CO-O-(CH₂)_r-O-, -CO-NH-(CH₂)_r-O-, -O-(CH₂)_r-O-, -(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-NH-CO-O-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-O-, -(CH₂)_r-NH-CO-O-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-NR¹-CO-(CH₂)_s-O-, -(O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s-O-, -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O-, -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-O- and -O-CO-(CH₂)_r-NH-CO-(CH₂)_s-O-, wobei r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 12 sind; und r + s ≤ 15.

13. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gruppe S³ einen unverzweigten oder verzweigten Alkylenrest umfasst, welcher unsubstituiert ist, mono-substituiert ist durch Cyano oder Halogen, oder poly-substituiert durch Halogen, und welcher 6 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂ Gruppen unabhängig voneinander ersetzt sein können durch eine aromatische Gruppe, eine alicyclische Gruppe oder eine Gruppe Q, wobei Q entsprechend Anspruch 1 definiert ist.

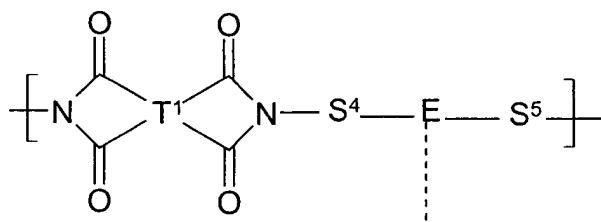
14. Ein Polymer nach Anspruch 13, wobei S³ ausgewählt ist aus -(CH₂)_{r+1}, -O-(CH₂)_r, -CO-O-(CH₂)_r, -O-CO-(CH₂)_r, -NR¹-CO-(CH₂)_r, -CO-NR¹-(CH₂)_r, -NR¹-(CH₂)_r, -(CH₂)_r-O-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-O-CO-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s, -(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s, -(O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-CO-O-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-(CH₂)_s-, -O-(CH₂)_r-NR¹-CO-O-(CH₂)_s und -CO-O-(CH₂)_r-O-(CH₂)_s, wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe ist, r und s jeweils eine ganze Zahl zwischen 1 bis 20 sind, und r + s ≤ 21.

15. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Gruppen X und Y Wasserstoff sind.

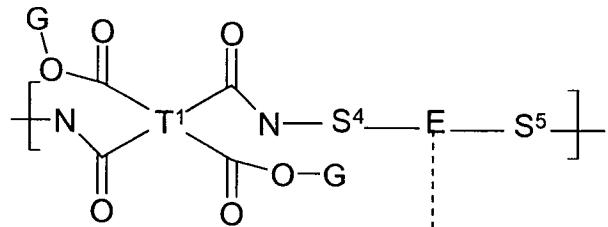
16. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei n¹ = n² = 0.

17. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomereinheiten, aus welchen die Hauptkette [gebildet ist] Imidgruppen der allgemeinen Formeln II, IV und VI und/oder die analogen Amid-

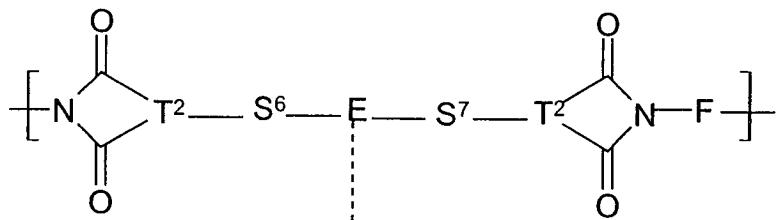
säuregruppen und Amidsäureestergruppen der allgemeinen Formeln III, V und VII, enthalten:



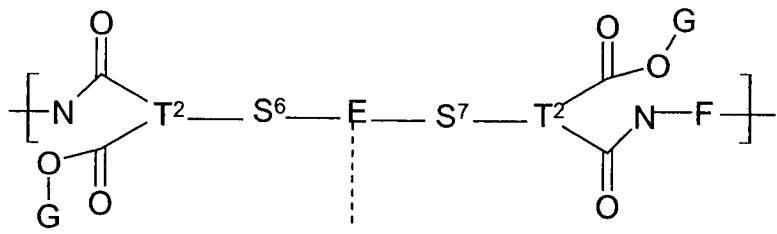
II



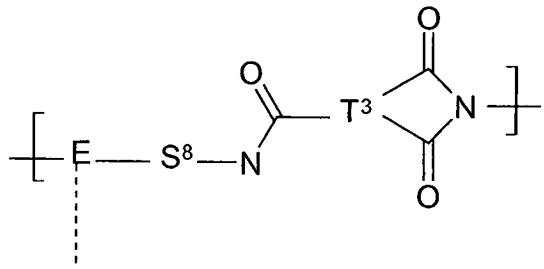
III



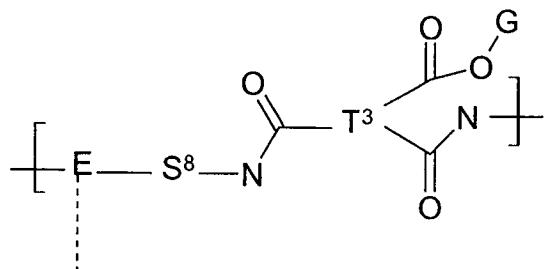
IV



V



VI



VII

wobei:

die gestrichelte Linie die Verbindung zu S³ symbolisiert;

T^1 ein tetravalentes organisches Radikal darstellt;

T^2 , T^3 jeweils unabhängig voneinander eine trivale aromatische oder alicyclische Gruppe darstellen, welche optional substituiert ist durch eine Gruppe ausgewählt aus Fluor, Chlor, Cyano und einem zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest, welcher optional substituiert ist durch ein oder mehrere Halogenatome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkyl- $-CH_2-$ Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-$ und $-C\equiv C-$;

S^4 bis S^8 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung und einem unverzweigten oder verzweigten C_{1-24} Alkylenrest, welcher optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogenatome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte Alkylen- $-CH_2-$ Gruppen optional unabhängig voneinander ersetzt sind durch eine Gruppe Q;

E ausgewählt ist aus der Gruppe gebildet aus einem Stickstoffatom, einer Gruppe $-CR^1-$ und einer aromatischen oder alicyclischen divalenten, trivalenten oder tetravalenten Gruppe, welche optional substituiert ist durch eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Cyano und einem zyklischen, unverzweigten oder verzweigten C_{1-18} Alkylrest, welche optional substituiert ist durch eine einzelne Cyano Gruppe oder durch ein oder mehrere Halogenatome, und in welchem eine oder mehrere nicht benachbarte $-CH_2-$ Gruppen unabhängig voneinander optional ersetzt sind durch eine Gruppe ausgewählt aus $-O-$, $-CO-$, $-CO-O-$, $-O-CO-$, $-CH=CH-$ und $-C\equiv C-$, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder für eine niedere Alkylgruppe steht;

F für ein aliphatisches, alicyclisches oder ein aromatisches divalentes Radikal steht; und

G für ein Wasserstoffatom oder für eine monovalentes organische Gruppe steht.

18. Ein Polymer nach Anspruch 17, wobei das tetravalente organische Radikal T^1 abgeleitet ist von einem aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Tetracarboxylsäuredianhydrid.

19. Ein Polymer nach Anspruch 17 oder 18, wobei eine oder mehrere der Gruppen T^2 and T^3 abgeleitet sind von einem aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Dicarboxylsäureanhydrid.

20. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 17 bis 19, wobei die Gruppe S^4 ausgewählt ist aus einer einzelnen kovalenten Bindung, $-(CH_2)_r$, $-(CH_2)_r-O$, $-(CH_2)_r-CO$, $-(CH_2)_r-CO-O$, $-(CH_2)_r-O-CO$, $-(CH_2)_r-CO-NR^1$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO$, $-(CH_2)_r-NR^1$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s$, $(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s$, $(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-O$, $(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s-O$, $(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-O$, $(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-O$, $(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-CO-O$ und $(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O-CO$, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 sind; und $r + s \leq 21$.

21. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 17 bis 20, wobei die Gruppen S^5 und S^8 ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, $(CH_2)_r$, $-O-(CH_2)_r$, $-CO-(CH_2)_r$, $-CO-O-(CH_2)_r$, $-O-CO-(CH_2)_r$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r$, $-NR^1-(CH_2)_r$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-O-CO-(CH_2)_s$ und $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 sind; und $r + s \leq 21$.

22. Ein Polymer nach einem der Ansprüche 17 bis 21, wobei die Gruppen S^6 and S^7 ausgewählt sind aus einer einzelnen kovalenten Bindung, $-(CH_2)_r$, $(CH_2)_r-O$, $-(CH_2)_r-CO$, $-(CH_2)_r-CO-O$, $-(CH_2)_r-O-CO$, $(CH_2)_r-CO-NR^1$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO$, $(CH_2)_r-NR^1$, $-O-(CH_2)_r$, $-CO-O-(CH_2)_r$, $-O-CO-(CH_2)_r$, $-NR^1-CO-(CH_2)_r$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r$, $-NR^1-(CH_2)_r$, $-O-(CH_2)_r-CO-O$, $-O-(CH_2)_r-O-CO$, $-O-(CH_2)_r-CO-NR^1$, $-O-(CH_2)_r-NR^1$, $-O-(CH_2)_r-O-$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO$, $-NR^1-(CH_2)_r-CO-O$, $-NR^1-(CH_2)_r-O$, $-NR^1-(CH_2)_r-NR^1$, $-NR^1-(CH_2)_r-O-CO$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-O$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-NR^1$, $-CO-NR^1-(CH_2)_r-O-CO$, $-O-CO-(CH_2)_r-CO$, $-O-CO-(CH_2)_r-O$, $-O-CO-(CH_2)_r-NR^1$, $-O-CO-(CH_2)_r-CO-O$, $-O-CO-(CH_2)_r-CO-NR^1$, $-O-CO-(CH_2)_r-NR^1-CO$, $(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s$, $-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-(CH_2)_s-O$, $-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-O$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s$, $-O-(CH_2)_r-CO-O-(CH_2)_s-O$, $-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $-O-(CH_2)_r-NR^1-CO-O-(CH_2)_s-O$, $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $-CO-O-(CH_2)_r-O-(CH_2)_s-O$, $wobei R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe steht; r und s jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 20 sind; und $r + s \leq 21$.$

23. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einer intrinsischen Viskosität im Bereich von 0.05 bis 10 dL/g, wobei die intrinsische Viskosität ($\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/C$) bestimmt wird durch Messung einer Lösung enthaltend ein Polymer in einer Konzentration von 0.5 g/100 ml für dessen Viskosität bei 30 °C unter Verwendung von N-methyl-2-pyrrolidon als Lösungsmittel.

24. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthaltend von 2 bis 2000 Monomereinheiten.
25. Ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend ein Additiv enthaltend eine Silan-enthaltende Verbindung, einen Epoxy-enthaltendes Vernetzer, einen Fotosensibilisator, einen Fotoradikalgenerator und/oder einen kationischen Photoinitiator.
26. Eine Polymerschicht enthaltend ein Polymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche in vernetzter Form.
27. Ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerschicht nach Anspruch 26 bei welchem ein oder mehrere Polymere auf einen Träger aufgebracht werden, und bei welchem, nach einem beliebigen Imidisierungsschritt, welcher erforderlich sein könnte, das Polymer oder die Polymermischung durch Einstrahlung mit linear polarisiertem Licht vernetzt wird.
28. Eine Orientierungsschicht für Flüssigkristalle umfassend ein oder mehrere Polymere nach einem der Ansprüche 1–25 in vernetzter Form.
29. Ein optisches Konstruktionselement umfassend eine Orientierungsschicht nach Anspruch 28.
30. Eine optische oder elektro-optische Vorrichtung umfassend ein oder mehrere Polymere nach einem der Ansprüche 1–25 in vernetzter Form.
31. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 25 in vernetzter Form als Orientierungsschicht für Flüssigkristalle.
32. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 25 in vernetzter Form bei der Herstellung eines unstrukturierten und/oder strukturierten optischen Elementes.
33. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 25 in vernetzter Form bei der Herstellung eines Mehrschichtsystems.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen