

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-504151

(P2005-504151A)

(43) 公表日 平成17年2月10日(2005.2.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 20/34	C08F 20/34	2H123
G03C 1/73	G03C 1/73 503	4J100
G11B 7/24	G11B 7/24 516	5D029

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 77 頁)

(21) 出願番号	特願2003-532552 (P2003-532552)	(71) 出願人	591063187
(86) (22) 出願日	平成14年9月18日 (2002. 9. 18)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月29日 (2004. 3. 29)		ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン (
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/010446		番地なし)
(87) 国際公開番号	W02003/029311		D-51368 Leverkusen,
(87) 国際公開日	平成15年4月10日 (2003. 4. 10)		Germany
(31) 優先権主張番号	101 47 723.6	(74) 代理人	100062144
(32) 優先日	平成13年9月27日 (2001. 9. 27)		弁理士 青山 稜
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100083356
(31) 優先権主張番号	102 23 648.8		弁理士 柴田 康夫
(32) 優先日	平成14年5月28日 (2002. 5. 28)	(74) 代理人	100104592
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100122345
			弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 優れた溶解性を有する書換可能型光記録材料

(57) 【要約】

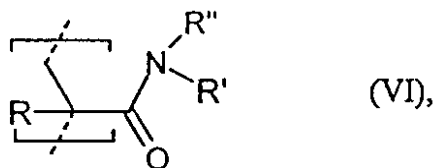
本発明は、バイナリ及び/又はマルチビット及び/又はボリュームデータ記憶用の光記録材料に関する。さらに、本発明は、そのような記録材料の製造方法およびその記憶材料としての使用にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも 1 つのアゾベンゼン染料、
 b) 少なくとも 1 つの形状異方性基、
 c) 式 (VI) :

【化 1】



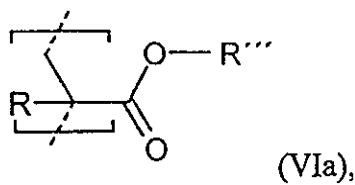
10

[式中、 R' 及び R'' は、相互に独立して、基 $C_n H_{2n+1}$ 又は $C_n H_{2n} - OH$ (ここで、 n は 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 である。) を表すか、若しくは両者が一緒になって架橋基 $-C_n H_{2n}-$ (ここで、 n は 2 ~ 6、好ましくは 4 又は 5 である。)、 $-(C_2 H_4 - O)_n - C_2 H_4 -$ (ここで、 n は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 である。) 又は $-C_2 H_4 - N(C_n H_{2n+1}) - C_2 H_4 -$ (ここで、 n は 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 である。) を表す。

R は、水素またはメチルである。]

式 (VIa) :

【化 2】



20

[式中、 R''' は、基 $-C_n H_{2n} - OH$ (ここで、 n は 1 ~ 10、好ましくは 2 又は 3 である。)、 $-(C_2 H_4 - O)_n - H$ (ここで、 n は 2 ~ 4、好ましくは 2 である。) または $-C_n H_{2n} - C(=O)NR''''R'''''$ (ここで、 n は 2 ~ 10、好ましくは 2 ~ 5、特に好ましくは 2 である。 R'''' 及び R''''' は、相互に独立して、基 $C_n H_{2n+1}$ 又は $C_n H_{2n} - OH$ (ここで、 n は 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 3 である。)、若しくは両者が一緒になって架橋基 $-C_n H_{2n}-$ (ここで、 n は 2 ~ 6、好ましくは 4 又は 5 である。)、 $-(C_2 H_4 - O)_n - C_2 H_4 -$ (ここで、 n は 1 ~ 5、好ましくは 1 ~ 3 である。 又は $-C_2 H_4 - N(C_n H_{2n+1}) - C_2 H_4 -$ (ここで、 n は 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 3 である。 を表す。) を表す。

30

R は、水素またはメチルである。]

から選択される少なくとも 1 つのモノマー、

d) 所望により、物質中の染料含有量および / またはメソゲン含有量の減少を達成するために組み込まれるさらなるモノマー

を含んでなる、側鎖ポリマー。

40

【請求項 2】

基 a) 及び / 又は b) はヒドロキシエチル基を有し、c) は場合により含まれなくてよい、請求項 1 に記載の側鎖ポリマー。

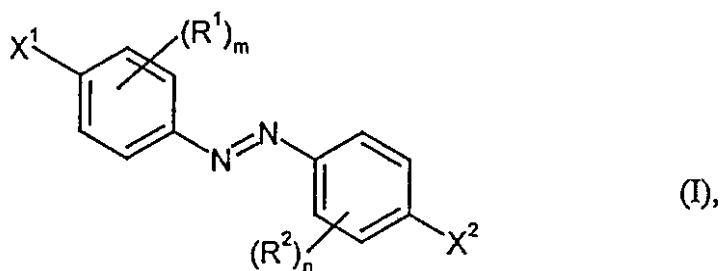
【請求項 3】

染料および形状異方性基は、柔軟スペーサを介してポリマー鎖に共有結合されている請求項 1 または 2 に記載の側鎖ポリマー。

【請求項 4】

ポリマーは、式 (I) :

【化 3】



[式中、 R^1 及び R^2 は、相互に独立して、水素又は非イオン性置換基を表す。 10
 m および n は、相互に独立して、 $0 \sim 4$ 、好ましくは $0 \sim 2$ である。

X^1 及び X^2 は、 $-X^{1'}$ - R^3 又は $-X^{2'}$ - R^4 (ここで、 $X^{1'}$ 及び $X^{2'}$ は、直接結
 合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(N-R^5)-$ 、 $-C(R^6 R^7)-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(CO-O)-$ 、 $-(CO-N$
 $R^5)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-(SO_2-O)-$ 、 $-(SO_2-NR^5)-$ 、 $-(C=NR^8)-$ 又は $-(CNR$
 $^8-NR^5)-$ ただし、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^8 は、相互に独立して、水素、 $C_1 - C$
 $_{20}$ - アルキル、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ - アルケニル、 $C_6 - C_{10}$
 - アリール、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル - $(C=O)-$ 、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル - $(C=O)$
 -、 $C_2 - C_{20}$ - アルケニル - $(C=O)-$ 、 $C_6 - C_{10}$ - アリール - $(C=O)-$ 、 $C_1 - C$
 $_{20}$ - アルキル - $(SO_2)-$ 、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル - $(SO_2)-$ 、 $C_2 - C_{20}$ - ア
 ルケニル - $(SO_2)-$ 又は $C_6 - C_{10}$ - アリール - $(SO_2)-$ を表すか、若しくは $-X^{1'}$ - 20
 R^3 又は $-X^{2'}$ - R^4 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 CF_3 又は CCl_3 を表し
 てもよい。 R^6 及び R^7 は、相互に独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ - アルキル、
 $C_1 - C_{20}$ - アルコキシ、 $C_3 - C_{10}$ - シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ - アルケニル 又
 は $C_6 - C_{10}$ - アリールを表す。である。) を表す。]

で示される、化学的に結合されたアゾベンゼン染料を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記
 載の側鎖ポリマー。

【請求項 5】

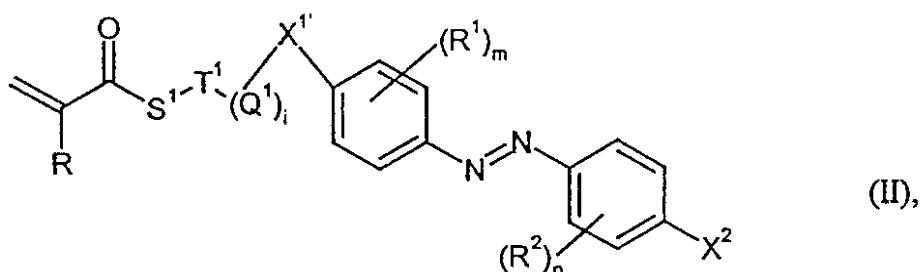
ポリマーは、 R^5 が $C_2 - C_{10}$ - アルキル - OH である式 (I) で示される化学的に結合
 されたアゾベンゼン染料を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の側鎖ポリマー。

【請求項 6】

製造時に、式 (II) :

30

【化 4】



40

[式中、 R は、水素又はメチルを表す。他の基は上記と同意義である。]
 で示されるモノマーの少なくとも 1 種が使用される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の側
 鎖ポリマー。

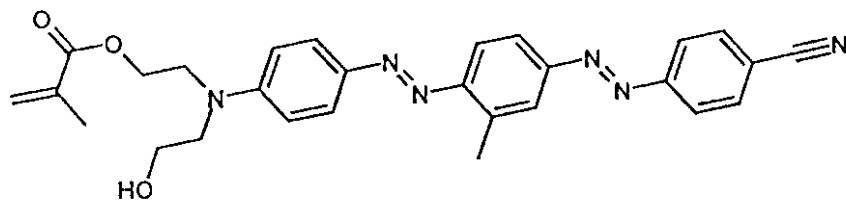
【請求項 7】

ヒドロキシエチル含有基を含む請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の側鎖ポリマー。

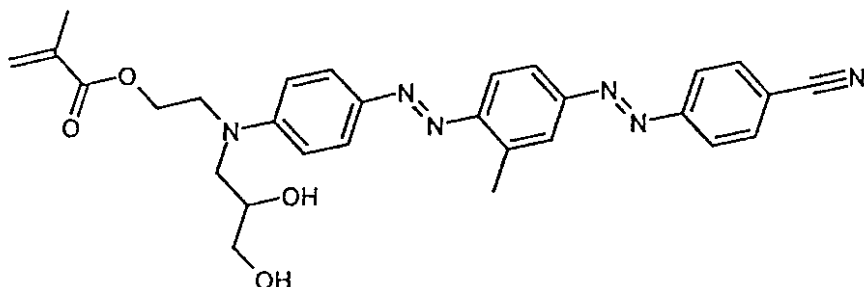
【請求項 8】

製造時に、式 (X) ~ (XIII) で示されるモノマーの少なくとも 1 種が使用される、請求
 項 1 ~ 7 のいずれかに記載の側鎖ポリマー :

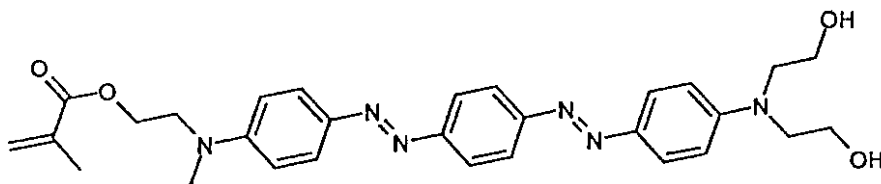
【化 5】



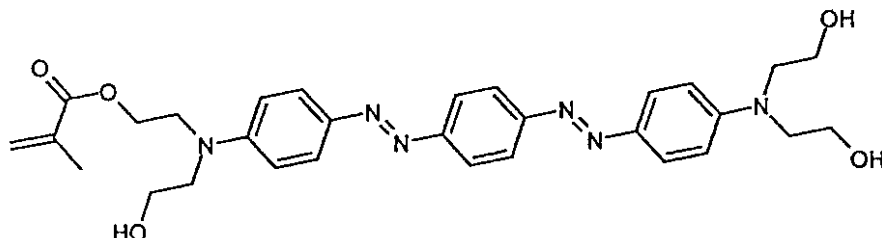
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

10

20

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の側鎖ポリマーから製造された記録材料。

【請求項 10】

光データ記憶装置における請求項 9 に記載の記録材料の使用。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の記録材料から製造されたデータ記憶材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイナリ及び/又はマルチビット及び/又はボリュームデータ記憶用の光記録材料、並びにその製造方法およびその記憶材料としての使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

古くから、アゾベンゼンは光の作用下で異性化プロセスを行うことが知られている [G.C. Hartly, Nature 140, 281 (1937)]。異性化状態及びシス状態とトランス状態との間での遷移反応の性質は、分散状態の又は側鎖としての又は主鎖と一体になったアゾベンゼンを有する種々のポリマーについて研究されてきた [C.S. Paik; H. Morawetz, Macromolecules 5, 171 (1972)]。

【0003】

また、ポリマーに組み込まれたアゾベンゼンは、適当な波長の偏光に暴露された場合、化

50

学 (actinic) 光場において方向付けられた配向を示すことも知られている。直線偏光への暴露は、例えば、偏光の方向に対して垂直に配向した過剰アゾベンゼンを生じる。この現象は、ポリマー中の光誘起複屈折を生じさせるのに利用し得る。アゾベンゼンの配向機構は、多くの文献に記載されている [M. Eich; J.H. Wendorff; B Reck; H. Ringsdorf, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 8, 59 (1987)] [Y.Q. Shen; H. Rau, *Macromol. Chem.* 192, 945 (1991)]。

【0004】

このようなポリマーを可逆性光データ記憶 (デジタルまたはホログラフ) に用いる可能性は、Todorov により最初に記載された [T. Todorov; L. Nikolava; N. Tomova, *Appl. Opt.* 23, 4309 (1984)]。入射光のアンテナとしてアゾベンゼンを含む、バイナリ及び/又はマルチビット及び/又はポリウムデータ記憶用材料は、従来技術で多数知られている [例えば、EP-A-1 171 877、EP-A-1 166 187、DE-A-10 027 153、EP-A-1 166 188 及び DE-A-100 271 529 参照]。種々の非晶質又は液晶ポリマー及びオリゴマーが合成され、光照射実験において研究された [J.J.A. Couture; R.A. Lessard, *Appl. Opt.* 27, 3368 (1988)] [M. Eich; J. Wendorff, *J. Opt. Soc. Am. B*, 7, 1428 (1990)] [A. Natansohn; P. Rochon; J. Gosselin; S. Xie, *Macromolecules* 25, 2268 (1992)]。

10

【0005】

以下の3つの因子が、そのようなポリマーの高光誘起複屈折値の原因となっている：

1. 分子側鎖の高形状異方性。

形状異方成分はメソゲンとも称される。メソゲンは、長くかつ剛直な分子の部分故に、典型的には棒状である。ファンデアワールス半径から計算された長さ/幅 (太さ) 比は少なくとも4でなければならず、好ましくは4~6の間である。形状異方性は、分子偏光性の異方性をもたらす。この種の分子は、標準的な文献に記載されている [H. Kelker, R. Hatz, "Handbook of Liquid Crystals", Verlag Chemie (1980)] [L. Bergmann; C. Schaefer, "Lehrbuch der Experimentalphysik", Verlag de Gruyter, Vol. 5, "Vielteilchensysteme" (1992)]。

20

トランス異性状態で存在するアゾ染料も、形状異方性についての条件を満足しているなら、メソゲン分子単位として挙動し得る。

【0006】

2. 形状異方性分子の高い数密度、即ち、ポリマー中での高いアゾベンゼン含有量及び/又は高いメソゲン含有量。

30

3. 異方性分子の強い配向分布。これは、分子異方性 (上記1参照) が巨視的に優勢であるための必須要件である。

【0007】

異方性の程度は、標準化された直線吸収二色性 A_2 から導くことができる：

【数1】

$$A_2 = (2 A_{\perp} + A_{\parallel}) / (3 A_0)$$

[ここで、

A_{\parallel} 及び A_{\perp}

40

はそれぞれ、化学光の偏光方向に平行なポリマー分子及び垂直なポリマー分子の吸収率を表し、 A_0 は照射前の吸収率を表す。]

吸収率は、分光光度計 (例えば、Varian CARY 4G, 紫外/可視光型分光光度計) を用いて測定できる。

【0008】

分子配向のより一般的な記述は、オーダーパラメータ P_2 :

【数2】

50

$$P_2 = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

により、提供される。ここで、 $P_2 = +1$ 及び $P_2 = -0.5$ は、光の偏光方向に平行及び垂直である分子遷移双極子モーメントの完全配向についての限界値を示す。 $P_2 = 0$ は、等方性を示す。

【0009】

特に、アゾベンゼンに加えて形状異方性成分を側鎖として利用する側鎖ポリマーは、上記3つの因子を満足し得るから、高光誘起性複屈折により特徴づけられる。

【0010】

一般に、ポリマーがより溶解性の小さいものであると、上記因子1及び2がより良好に満足される。即ち、大きい複屈折値の可能性がより高くなる。双極子力、幾何的力及びエントロピー力が、微視的なスケールでの、その原因である。

10

【0011】

従って、多くの溶媒、例えば、無毒性であるか又はごくわずかにしか毒性でないアルコールは、溶媒として適していない。しかしながら、そのようなポリマーの良溶媒は多くの場合、毒性であり、発癌性であり、及び/又は果物に損害を与える。多くの場合、それら溶媒の低い沸点ゆえに、揮発性も高い。1つの例はテトラヒドロフラン (THF) である。以下において、このような溶媒が、製造時の生態学上の特に厳格な要求を満足しなければならないデータ記憶物質の製造にとって不利である理由を説明する。

20

【0012】

データ記憶材料の機能層としてポリマーを使用できるようにするために、ポリマーは均質フィルムとして製造しなければならない。薄フィルムを製造するために、幾つかのキャストティング、ドロップレットまたはコーティング方法を使用し得る。例えば追記型コンパクトディスク (CR-R) 及びその後継フォーマットの大量生産において使用される標準的な方法は、スピンコーティングである。この方法では、染料を溶解し、溶液を、回転している基板 (例えば、ポリカーボネートディスク) に、自動化法によりドリップさせる。溶媒を蒸発させると、記録材料の薄フィルムが残る。毒物学的に問題のある蒸発した溶媒をトラップして環境を保護するために、データ記憶材料の製造ラインは、複雑な方法により封じ込める必要があるが、それは、経済的に不利である。

30

【0013】

さらに、THFはポリカーボネートを溶解することに注意しなければならない。従って、ポリカーボネート基板の刻印溝構造は、THFと接触すると破壊される。溝構造を保護するために、耐THF性カバー層をポリカーボネートに適用する必要がある。

【0014】

複屈折値の可逆的書込み及び消去は、書換型データ記憶材料における機能層として光アドレス可能ポリマーを使用するために、基本的必須要件である。これまで記載されたポリマーは、可逆性を十分に保障しないという欠点を有していた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0015】

従って、光誘起複屈折を示し、非毒性であるか又は少なくとも毒性が最小である単純な又は変性アルコールに溶解される記録材料に対する要求が存在している。

【課題を解決するための手段】

【0016】

驚くべきことに、本明細書に記載した記録材料は上記要求を満足することが示された。従って、本発明は、バイナリ及び/又はマルチビット及び/又はポリウムデータ記憶用を使用することができる光記録材料を提供する。この記録材料は、以下の特徴を有する：
 ・該記録材料は、少なくとも1つのアゾベンゼン染料 (「アゾ染料」) を含む；
 ・該記録材料は、少なくとも1つの形状異方性基 (「メソゲン」) を含む；

50

ただし、アゾ染料がメソゲン特性を有するなら、他のメソゲンを含む必要はない。

・該記録材料は、単純又は変性アルコールの1種又はそれ以上への溶解性を(分子基を含まない場合に比べて)改善する少なくとも1つの分子基を含む。この目的にとって優れている式(VI)又は(VIa)のモノマー若しくはヒドロキシエチル基含有モノマーが好ましい。

・該記録材料は、とりわけ染料含有量及び/又はメソゲン含有量を減少させるためにポリマーに組み込まれた、好ましくは式(V)の、モノマー単位を含む。

【0017】

本発明の記録材料は、好ましくは有機無定形ポリマーまたはオリゴマー材料、特に好ましくは側鎖含有ポリマーである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

側鎖含有ポリマーの主鎖は、以下の基礎構造から誘導される：ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリシロキサン、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリスチレン又はセルロース。ポリアクリレート、ポリメタクリレート及びポリアクリルアミドが好ましい。

【0019】

主鎖は、基礎構造とは異なるブロックを形成するモノマーを含んでいてよい。このようなモノマーは、本発明による式(VI)のモノマー単位である。

【0020】

本発明のポリマーは、一般的に、透明化温度未満の温度では無定形である。本発明のポリマー及びオリゴマーは、好ましくは、少なくとも40のガラス転移温度 T_g を有する。ガラス転移温度は、例えば、B. Vollmer, Grundriss der Makromolekularen Chemie, 406-410頁, Springe-Verlag, Heiderbelg 1962 に従って測定することができる。

20

【0021】

本発明のポリマー及びオリゴマーは、ゲル浸透クロマトグラフィ(ポリスチレンにより校正)により測定して、5000~2000000g/mol、好ましくは8000~1500000g/molの分子量を有する。

【0022】

本発明により好ましく使用されるポリマーにおいて、通常軟質スペーサにより分離されたアゾ染料は、ポリマー主鎖に側鎖として共有結合されている。アゾ染料は、電磁放射と相互作用し、それにより、その空間配向が変化し、その結果、光の作用下にあるポリマー中に複屈折が生じ、再消光され得る。

30

【0023】

メソゲンは、通常、アゾ染料と同様に結合される。メソゲンは、不活性分子基として機能するので、必ずしも化学光を吸収する必要はない。従って、メソゲンは、上記の意味で光活性ではない。メソゲンの機能は、光誘起複屈折を増強し、光作用後に複屈折を安定化することである。

【0024】

ポリマーの溶解性を向上させるために組み込まれる分子基は、3つの異なる方法により組み込まれ得る：

40

1. 主鎖にランダムに取り込まれたモノマー単位として。このようなモノマー単位は、アゾベンゼン又はメソゲンによって官能化されない。
2. アゾベンゼンとスペーサとの間の結合サイトでの側鎖基として。
3. アゾ染料の遊離末端の末端基として。

本発明のポリマーは、上記2及び3に従って変性されたアゾベンゼンを同時に含んでいてよい。

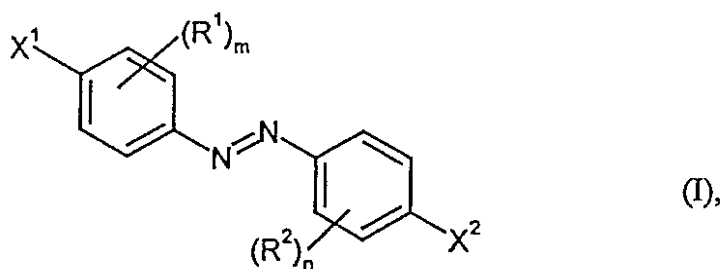
本発明のポリマーは、上記2及び3に従って変性されたアゾベンゼンとは別に、上記1に従ったモノマー単位を含んでいてよい。

50

【0025】

好ましくは、アゾ染料は、下記式(1)で示される構造を有する：

【化1】



10

[式中、 R^1 及び R^2 は、相互に独立して、水素又は非イオン性置換基を表す。
 m および n は、相互に独立して、0 ~ 4、好ましくは 0 ~ 2 である。
 X^1 及び X^2 は、 $-X^{1'}$ - R^3 又は $-X^{2'}$ - R^4 (ここで、 $X^{1'}$ 及び $X^{2'}$ は、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(N-R^5)-$ 、 $-C(R^6 R^7)-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(CO-O)-$ 、 $-(CO-NR^5)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-(SO_2-O)-$ 、 $-(SO_2-NR^5)-$ 、 $-(C=NR^8)-$ 又は $-(CNR^8-NR^5)-$ ただし、 R^3 、 R^4 、 R^5 又は R^8 は、相互に独立して、水素、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル、 $C_6 - C_{10}$ -アリーール、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(C=O)-$ 、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル- $(C=O)-$ 、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル- $(C=O)-$ 、 $C_6 - C_{10}$ -アリーール- $(C=O)-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(SO_2)-$ 、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル- $(SO_2)-$ 、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル- $(SO_2)-$ 又は $C_6 - C_{10}$ -アリーール- $(SO_2)-$ を表すか、若しくは $-X^{1'}$ - R^3 又は $-X^{2'}$ - R^4 は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 CF_3 又は CCl_3 を表してもよい。 R^6 及び R^7 は、相互に独立に、水素、ハロゲン、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル又は $C_6 - C_{10}$ -アリーールを表す。である。)を表す。]

20

30

【0026】

非イオン性置換基は、ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシ、フェノキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル又は $C_6 - C_{10}$ -アリーール、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(C=O)-$ 、 $C_6 - C_{10}$ -アリーール- $(C=O)-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(SO_2)-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(C=O)-O-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $(C=O)-NH-$ 、 $C_6 - C_{10}$ -アリーール- $(C=O)-NH-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $O-(C=O)-$ 、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル- $NH-(C=O)-$ 又は $C_6 - C_{10}$ -アリーール- $NH-(C=O)-$ を包含するものと理解される。

【0027】

アルキル、シクロアルキル、アルケニル及びアリーール基は、以下の群から選択される3個までの置換基により置換されていてよい：ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル又は $C_6 - C_{10}$ -アリーール。アルキル及びアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖であってよい。

40

【0028】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素及びヨ素、とりわけフッ素及び塩素を意味するものと理解される。

【0029】

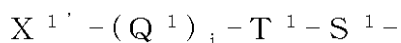
本発明の意味において溶解性向上特性を有するアゾ染料は、 R^5 が $C_2 - C_{10}$ -アルキル- OH 、好ましくは $C_2 - C_4$ -アルキル- OH 、又は $CH_2-(CH-OH)-CH_2-OH$ である上記式(1)により同様に包含される。

【0030】

X^1 (又は X^2) は、スペーサ基、特に

【化2】

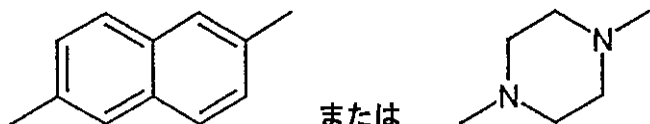
50



[式中、 $X^{1'}$ は上記と同意義である。

Q^1 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(N-R^5)-$ 、 $-C(R^6 R^7)-$ 、 $-(C=O)-$ 、 $-(CO-O)-$ 、 $-(CO-NR^5)-$ 、 $-(SO_2)-$ 、 $-(SO_2-O)-$ 、 $-(SO_2-NR^5)-$ 、 $-(C=NR^8)-$ 、 $-(CN R^8-NR^5)-$ 、 $-(CH_2)_p-$ 、 $p-$ 又は $m-C_6H_4-$ 、若しくは式：

【化3】



10

で示される2価基を表す。

i は、0 ~ 4の整数であり、 $i > 1$ の場合、 Q^1 は種々の意義を有してよい。

T^1 は、 $-(CH_2)_p-$ を表し、鎖は $-O-$ 、 $-NR^9-$ 又は $-OSiR^{10}_2O-$ により中断されてよい。

S^1 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^9-$ を表す。

p は、2 ~ 12、好ましくは2 ~ 8、特に2 ~ 4の整数を表す。

20

R^9 は、水素、メチル、エチル又はプロピルを表す。

R^{10} は、メチル又はエチルを表す。

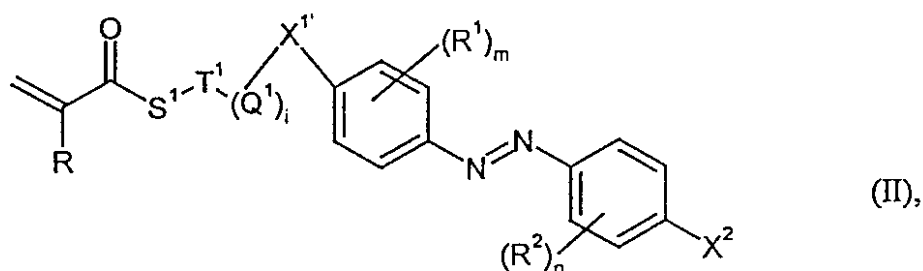
$R^5 \sim R^8$ は、上記と同意義である。]

で示される2価基を表す。

【0031】

スペーサを介して上記主鎖基礎構造のモノマーを式(1)のアゾ染料と共有結合すると、染料モノマーが生成する。ポリアクリレート又はポリメタクリレートに好ましい染料モノマーは、式(II)：

【化4】



30

[式中、 R は水素又はメチルを表し、他の基は上記と同意義である。]

で示される。

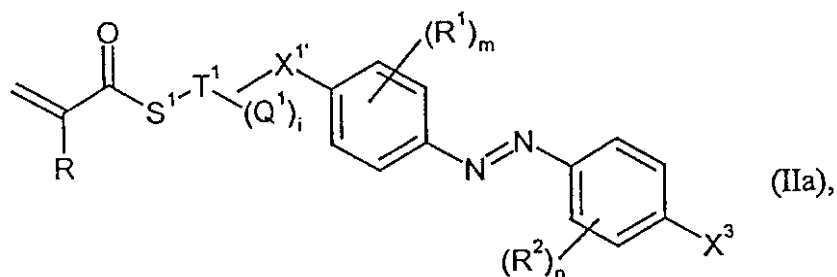
特に好ましいのは、 X^2 が CN 、ニトロ及び他の既知の電子吸引性基を表し、 R^1 が好ましくは CN であり、 R 、 S^1 、 T^1 、 Q^1 、 $X^{1'}$ 及び R^2 、並びに i 、 m 及び n は前記と同意義である、式(II)の染料モノマーである。

40

【0032】

適しているのは、式(IIa)：

【化5】



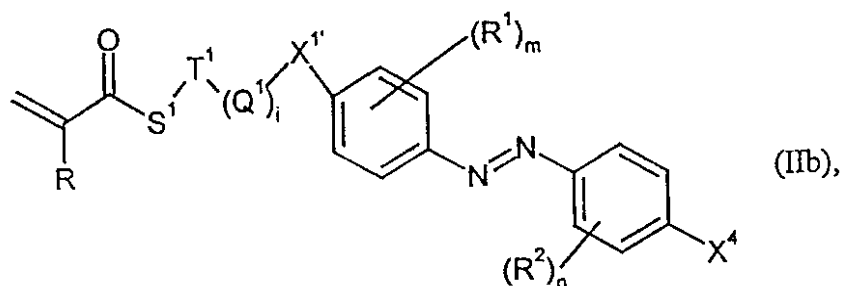
[式中、 X^3 は、水素、ハロゲン又は $C_1 - C_4$ -アルキル、好ましくは水素を表し、 R 、 S' 、 T' 、 Q' 、 X' 、 R^1 及び R^2 、並びに i 、 m 及び n は前記と同意義である。] 10

で示される染料モノマーである。

【 0 0 3 3 】

また、適しているのは、式 (IIb) :

【 化 6 】



20

[式中、 X^4 は、シアノ又はニトロを表し、 R 、 S' 、 T' 、 Q' 、 X' 、 R^1 及び R^2 、並びに i 、 m 及び n は前記と同意義である。]

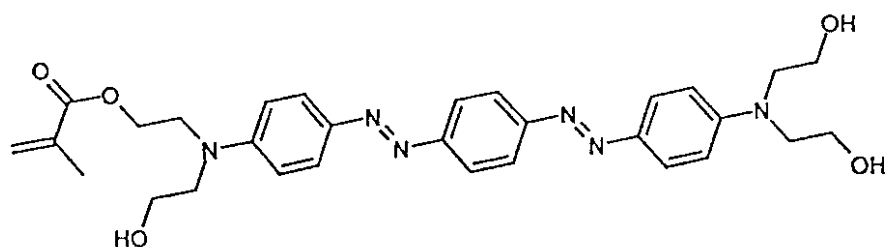
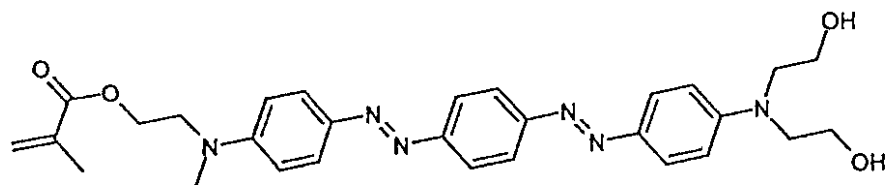
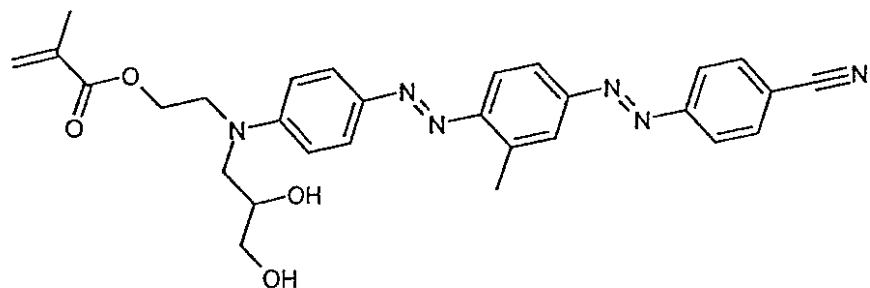
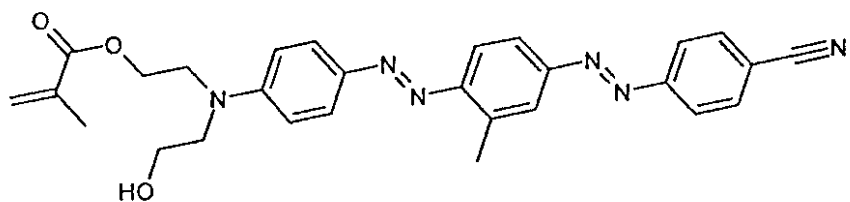
で示される染料モノマーである。

【 0 0 3 4 】

溶解性向上成分をスペーサとの結合サイト及び/又は自由位置に有するアゾ染料に好ましいモノマー単位は、

30

【 化 7 】



10

20

30

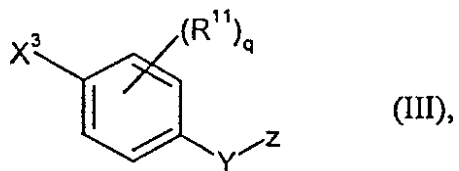
40

の構造を有する。

【 0 0 3 5 】

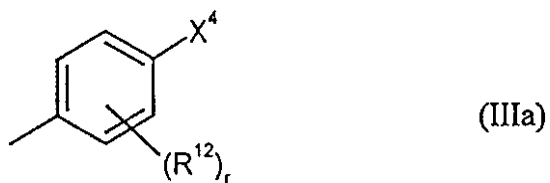
好ましくは、メソゲンは、式 (III) :

【 化 8 】



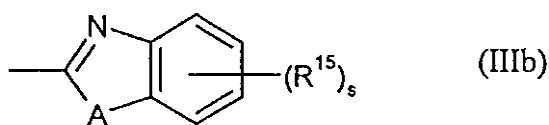
[式中、Z は、式 (IIIa) :

【 化 9 】



又は式 (IIIb) :

【 化 1 0 】



を表す。

A は、S 又は N-C₁-C₄-アルキルを表す。

X³ は、式：-X³'-(Q²)_j-T²-S²-を表す。

X⁴ は、X⁴'-R¹³を表す。

X³' 及び X⁴' は、相互に独立して、-O-、-S-、-(N-R⁵)-、-C(R⁶R⁷)-、-(C=O)-、-(CO-O)-、-(CO-NR⁵)-、-(SO₂)-、-(SO₂-O)-、-(SO₂-NR⁵)-、-(C=NR⁸)-又は-(CNR⁸-NR⁵)-を表す。

R⁵、R⁸ 及び R¹³ は、相互に独立して、水素、C₁-C₂₀-アルキル、C₃-C₁₀-シクロアルキル、C₂-C₂₀-アルケニル、C₆-C₁₀-アリール、C₁-C₂₀-アルキル-(C=O)-、C₃-C₁₀-シクロアルキル-(C=O)-、C₂-C₂₀-アルケニル-(C=O)-、C₆-C₁₀-アリール-(C=O)-、C₁-C₂₀-アルキル-(SO₂)-、C₃-C₁₀-シクロアルキル-(SO₂)-、C₂-C₂₀-アルケニル-(SO₂)-又は C₆-C₁₀-アリール-(SO₂)-を表す。

あるいは、X⁴'-R¹³ は、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、CF₃ 又は CCl₃ を表してもよい。

R⁶ 及び R⁷ は、相互に独立して、水素、ハロゲン、C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルコキシ、C₃-C₁₀-シクロアルキル、C₂-C₂₀-アルケニル又は C₆-C₁₀-アリールを表す。

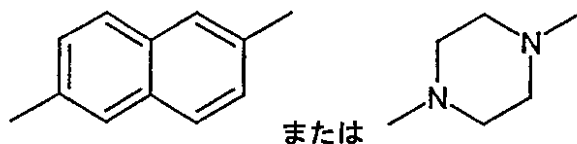
Y は、単結合、-COO-、-OCO-、-COHN-、-NHCO-、-CON(CH₃)-、-N(CH₃)CO-、-O-、-NH-又は-N(CH₃)-を表す。

R¹¹、R¹² 及び R¹⁵ は、相互に独立して、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、C₁-C₂₀-アルキル、C₁-C₂₀-アルコキシ、フェノキシ、C₃-C₁₀-シクロアルキル、C₂-C₂₀-アルケニル又は C₆-C₁₀-アリール、C₁-C₂₀-アルキル-(C=O)-、C₆-C₁₀-アリール-(C=O)-、C₁-C₂₀-アルキル-(SO₂)-、C₁-C₂₀-アルキル-(C=O)-O-、C₁-C₂₀-アルキル-(C=O)-NH-、C₆-C₁₀-アリール-(C=O)-NH-、C₁-C₂₀-アルキル-O-(C=O)-、C₁-C₂₀-アルキル-NH-(C=O)-又は C₆-C₁₀-アリール-NH-(C=O)-を表す。

q、r 及び s は、相互に独立して、0~4、好ましくは 0~2 の整数を表す。

Q² は、-O-、-S-、-(N-R⁵)-、-C(R⁶R⁷)-、-(C=O)-、-(CO-O)-、-(CO-NR⁵)-、-(SO₂)-、-(SO₂-O)-、-(SO₂-NR⁵)-、-(C=NR⁸)-、-(CNR⁸-NR⁵)-、-(CH₂)_p-、p-又は m-C₆H₄-若しくは式：

【化 11】



で示される 2 価基を表す。

j は、0~4 の整数を表し、j > 1 の場合、Q¹ は種々の意義を有してよい。

T² は、-(CH₂)_p-を表し、鎖は-O-、-NR⁹-又は-O-SiR¹⁰₂-O-により中断されていてよい。

S² は、単結合、-O-、-S-又は-NR⁹-を表す。

p は、2~12、好ましくは 2~8、特に 2~4 の整数を表す。

R⁹ は、水素、メチル、エチル又はプロピルを表す。

10

20

30

40

50

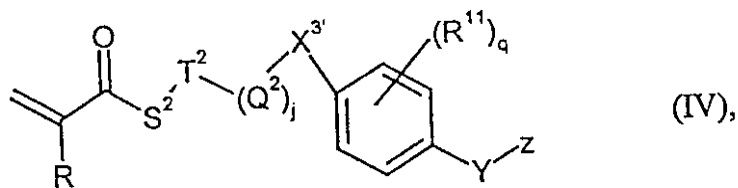
R^{10} は、メチル又はエチルを表す。]

で示される構造を有する。

【0036】

ポリアクリレート又はポリメタクリレートのための異方性基についての好ましいモノマーは、式(IV)：

【化12】



10

[式中、Rは水素又はメチルを表し、他の基は上記と同意義である。]

で示される。

【0037】

アルキル、シクロアルキル、アルケニル及びアリール基は、以下の群から選択される3個までの置換基により置換されていてよい：ハロゲン、シアノ、ニトロ、 $C_1 - C_{20}$ -アルキル、 $C_1 - C_{20}$ -アルコキシ、 $C_3 - C_{10}$ -シクロアルキル、 $C_2 - C_{20}$ -アルケニル又は $C_6 - C_{10}$ -アリール。アルキル及びアルケニル基は、直鎖又は分岐鎖であってよい。

20

【0038】

ハロゲンは、フッ素、塩素、臭素及び沃素、とりわけフッ素及び塩素を意味するものと理解される。

【0039】

以下の文節において、「官能性構造ブロック」なる表現を使用する。官能性構造ブロックは、アゾ基を含むか又はメソゲン単位を含むモノマー構造ブロックである。すなわち、示された両分子は、対応するポリマーの光配向プロセスに関連する。このことは、これらが官能性基であることを意味する。官能性基又は構成ブロックと「希釈構成ブロック」とは区別されなければならない。「希釈構成ブロック」は、配向性側鎖を形成できないモノマー構成ブロックである。これは、単に、ポリマー骨格の部分であり、ポリマー中の官能性構造ブロックの割合を低下させる。

30

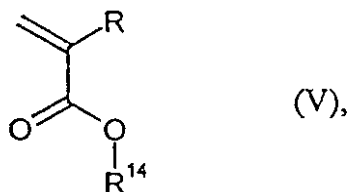
【0040】

このような官能性構造ブロックに加え、本発明のポリマーは、官能性構造ブロック、特に染料構造ブロックの割合を低下させるように専ら機能する構造ブロックを含んでいてよい。この機能のほか、これらブロックは、ポリマーの他の性質、例えばガラス転移温度、液晶性、フィルム形成能などに寄与することもできる。

【0041】

ポリアクリレート又はポリメタクリレートの場合、そのようなモノマーは、式(V)：

【化13】



40

[式中、Rは水素又はメチルを表す。

R^{14} は、所望により分岐していてよい $C_1 - C_{20}$ -アルキル又は少なくとも1つの異なるアクリル単位を含む基を表す。]

で示されるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。

他のコポリマーも配合することができる。

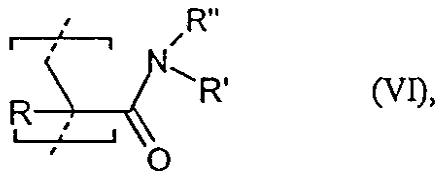
50

【0042】

溶解性を向上するモノマー単位は、以下の構造(VI)～(VIa)を有する：

式(VI)：

【化14】

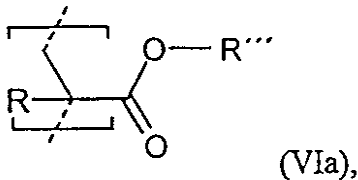


[式中、R'及びR''は、相互に独立して、基 C_nH_{2n+1} 又は $C_nH_{2n}-OH$ (ここで、nは1～10、好ましくは1～3である。)を表すか、若しくは両者が一緒になって架橋基 $-C_nH_{2n}-$ (ここで、nは2～6、好ましくは4又は5である。)、 $-(C_2H_4-O)_n-C_2H_4-$ (ここで、nは1～5、好ましくは1～3である。)又は $-C_2H_4-N(C_nH_{2n+1})-C_2H_4-$ (ここで、nは1～6、好ましくは1～3である。)を表す。

Rは、水素またはメチルである。]

式(VIa)：

【化15】



[式中、R''''は、基 $-C_nH_{2n}-OH$ (ここで、nは1～10、好ましくは2又は3である。)、 $-(C_2H_4-O)_n-H$ (ここで、nは2～4、好ましくは2である。)または $-C_nH_{2n}-C(=O)NR''''R'''''$ (ここで、nは2～10、好ましくは2～5、特に好ましくは2である。R''''及びR'''''は、相互に独立して、基 C_nH_{2n+1} 又は $C_nH_{2n}-OH$ ここで、nは1～10、好ましくは1～3である。)、若しくは両者が一緒になって架橋基 $-C_nH_{2n}-$ ここで、nは2～6、好ましくは4又は5である。、 $-(C_2H_4-O)_n-C_2H_4-$ ここで、nは1～5、好ましくは1～3である。又は $-C_2H_4-N(C_nH_{2n+1})-C_2H_4-$ ここで、nは1～6、好ましくは1～3である。)を表す。]

Rは、水素またはメチルである。]

【0043】

従って、本発明のポリアクリレート、ポリメタクリレート及びポリ(メタ)アクリレート/ポリ(メタ)アクリルアミドは、繰返し単位として、好ましくは式(VII)の繰返し単位、より好ましくは式(VII)及び(VIII)の繰返し単位、又は式(VII)及び(IX)の繰返し単位、又は式(VII)、(VIII)及び(IX)の繰返し単位を含む：

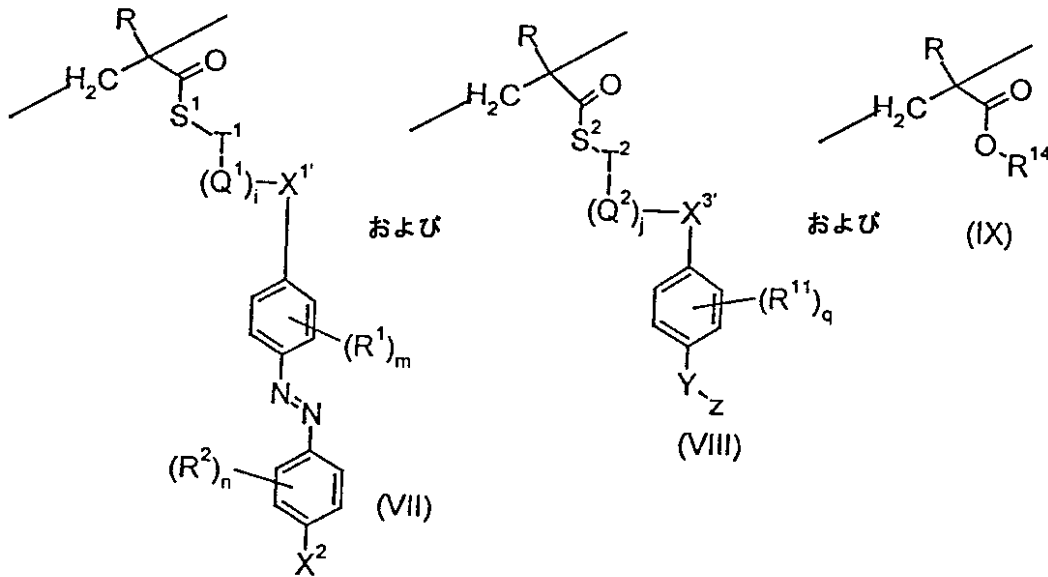
【化16】

10

20

30

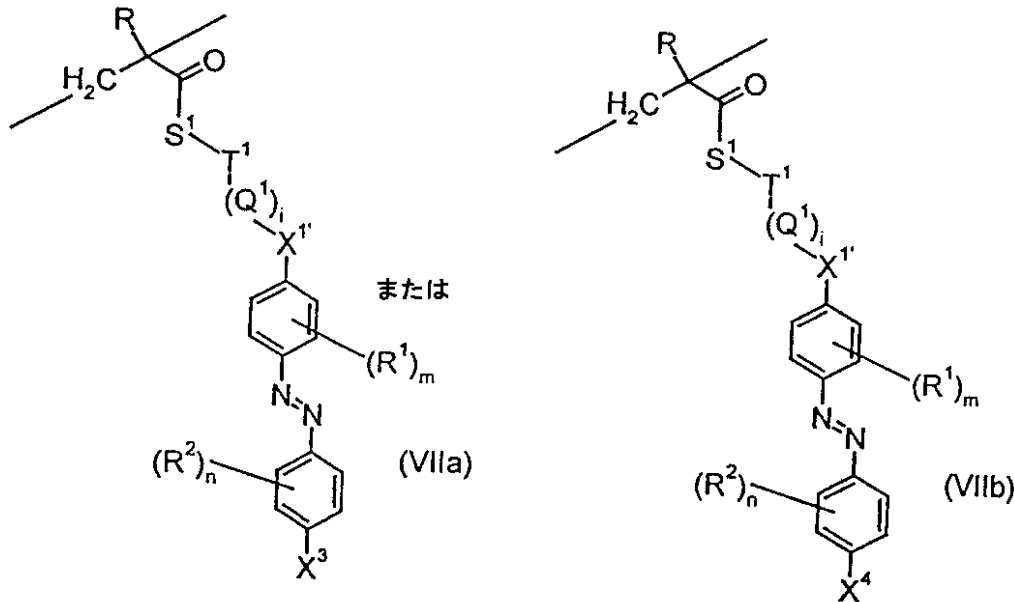
40



10

あるいは、それらポリマーは、式 (VII) の繰返し単位の代わりに、式 (VIIa) 又は (VII b) の繰返し単位を含む：

【化 17】



20

30

これら式中、各基は、上記と同じ意義を有する。式 (VII) の繰返し単位並びに / 若しくは式 (VIII) 及び / 又は (IX) の繰返し単位の幾つかも存在してよい。加えて、式 (V) のモノマー単位も存在してよい。同様に、式 (VI) のモノマー単位も存在してよい。

【0044】

V、VI、VII、VIII及びIXの量比は任意である。好ましくは、VIIの濃度が、各組成物に基づき、1～99%である。VIIとVIIIとの比は1：99～99：1、好ましくは10：90～90：10、最も好ましくは60：40～40：60である。Vの割合は、各組成物に基づき、0～90%、好ましくは20～80%、特に好ましくは30～70%である。VIの割合は、各組成物に基づき、0～90%、好ましくは20～80%、特に好ましくは30～70%である。

40

【0045】

ポリマー及びオリゴマーの構造を利用して、式 (VII) の構造要素同士、又は式 (VII) 及び (VIII) の構造要素同士の相互作用は、液晶秩序状態の形成が抑制され、光学的等方性透明非散乱性フィルム、シート、パネル又はブロック、特にフィルム又はコーティングが製造できるように、調節される。一方、分子間相互作用はなお強く、光照射下及び / 又は

50

静電場の作用下では、光活性及び光不活性側鎖の、光化学誘起、協同性、整列再配向過程が起こる。

【0046】

好ましくは、式(VII)の繰返し単位の側方基間並びに式(VII)及び(VIII)の繰返し単位の側方基間の相互作用の強さは、式(VII)の側方基の配向変化が、他の側方基(VII)及び/又は(VIII)の同様に方向付けられた - いわゆる共同性 - 再配列を生じるのに十分な程度である。

【0047】

ポリマー及びオリゴマーの製造は、文献から既知の方法、例えばDD-A-276 297、DE-A-3 808 430、Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984)、SU-A-887 574、Europ. Polym. 18, 561 (1982) 及びLiq. Cryst. 2, 195 (1987) に記載の方法により行うことができる。

【0048】

本発明の記録材料又はポリマーの別の製法は、付加的な溶媒を用いることなく、少なくとも1つのモノマーを重合、好ましくはラジカル重合し、重合は、特に好ましくはラジカル開始剤及び/又は紫外線及び/又は熱により開始する方法を包含する。

【0049】

重合は、20 ~ 200、好ましくは40 ~ 150、特に好ましくは50 ~ 100、最も好ましくは約60の温度で行う。

好ましい態様では、AIBN(アゾイソブチロニトリル)をラジカル開始剤として使用する。

【0050】

更なる、好ましくは液状のモノマーと一緒に用いることが、多くの場合有利であることが分かっている。そのようなモノマーは、反応温度で液体である、好ましくはオレフィン性不飽和モノマー、特に好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸に基づくモノマー、最も好ましくはメタクリル酸メチルを包含するものと理解される。

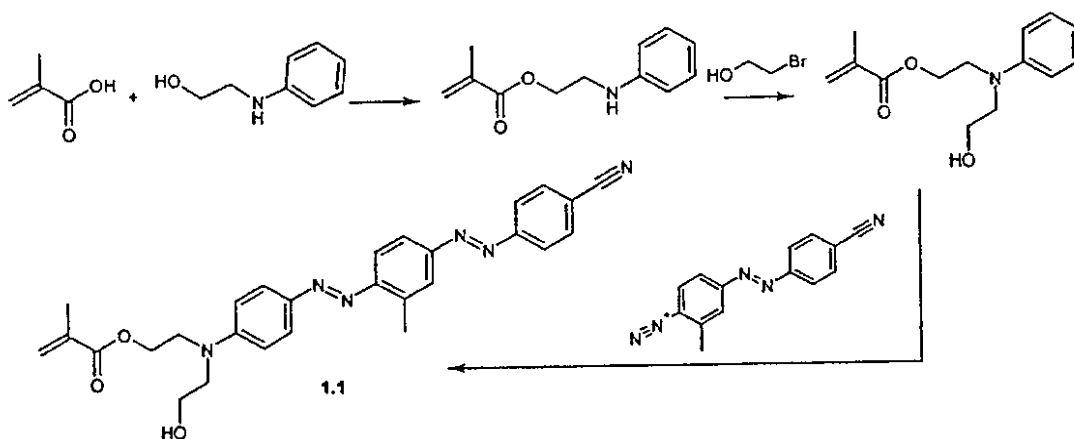
【0051】

実施例1

モノマーの合成

1.1

【化18】



2 - アニリノエタノール 200 g、メタクリル酸 580 ml 及びヒドロキノン 115.6 g 並びにクロロホルム 880 ml を攪拌しながら還流する。濃硫酸 148 ml をゆっくり滴下する。反応水を共沸的に除去する。冷却後、反応混合物に水を加え、濃水酸化ナトリウム水溶液により pH を 6 に調節する。有機層を分離し、溶媒を回転蒸発器により除去する。生成物をクロマトグラフィ(シリカゲル; 塩化メチレン)により精製する。N-[2-(メタクリロキシ)エチル]アニリンの収量は 112 g (理論値の 34%) である。

【0052】

30

40

50

2-ブロモメタノール 30 g を、70 で、アルゴン雰囲気中、反応容器に加える。N-[2-(メタクリロイロキシ)エチル]アニリン 30 g をゆっくり加える。次いで、反応混合物を 100 で 24 時間攪拌し、冷却した後、クロロホルムに注ぎ、水洗する。反応生成物を硫酸マグネシウムで乾燥した後、クロロホルムを除去し、生成物をクロマトグラフィ（酸化アルミニウム；ジオキサン）により精製する。N-(ヒドロキシエチル)-N-(2-メタクリロイロキシ)エチル]アニリンの収量は 10.2 g (28%) である。

元素分析：C₁₄H₁₉NO₃ (249.31)

計算値：C 67.45；H 7.68；N 5.62

実測値：C 67.30；H 7.40；N 5.60

【0053】

4-アミノ-3-メチル-4'-シアノアゾベンゼン 5.7 g を、酢酸 40 ml 及び塩酸 13 ml の混合物に 5 で加え、亜硝酸ナトリウム 30% 溶液 8.6 g をゆっくり加えてジアゾ化し、15 でメタノール 200 ml 中の N-(ヒドロキシエチル)-N-(2-メタクリロイロキシ)エチル]アニリン 6 g とカップリングさせる。酢酸ナトリウムを加えることにより、pH を 2.0 ~ 2.5 に維持する。沈殿物を 1 時間攪拌し、濾過し、水及びメタノールで洗浄し、乾燥し、酸化アルミニウムの層を通してジオキサン中で濾過する。1.1 の収量は 6.2 g である。融点 148 。

元素分析：C₂₈H₂₈N₆O₃ (496.57)

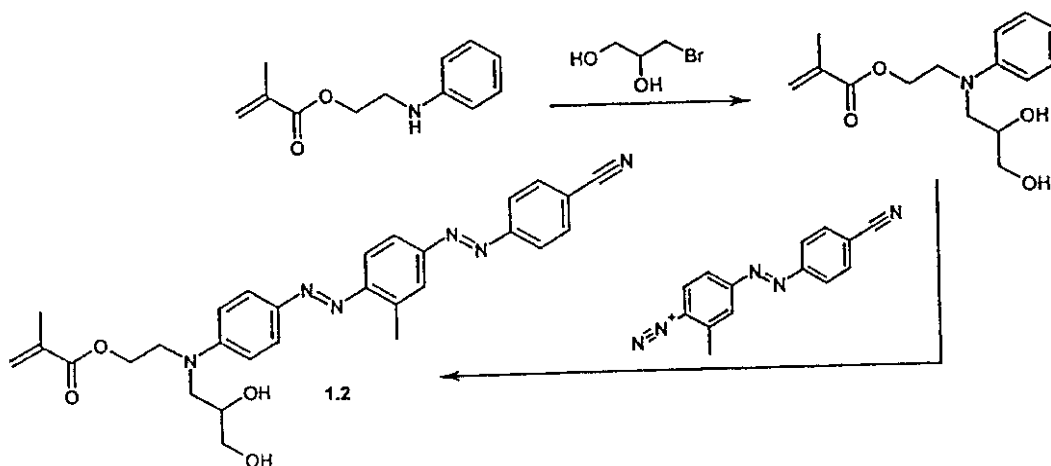
計算値：C 67.73；H 5.68；N 16.92

実測値：C 67.80；H 5.70；N 16.70

【0054】

1.2

【化19】



1.1 と同様の方法で、3-ブロモ-1,2-プロパンジオール及び N-[2-(メタクリロイロキシ)エチル]アニリンから N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-N-[2-(メタクリロイロキシ)エチル]アニリンを製造した。生成物をクロマトグラフィ（酸化アルミニウム；最初トルエン/ジオキサン = 1 : 1、次いでジオキサン）により精製する。収率は 28% である。

【0055】

1.1 と同様の方法で、4-アミノ-3-メチル-4'-シアノアゾベンゼンのジアゾ化及び N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-N-[2-(メタクリロイロキシ)エチル]アニリンとのカップリングにより、モノマー 1.2 を製造する。クロマトグラフィ精製を、シリカゲルによりトルエン/ジオキサン = 1 : 1 を用いて行う。収率は 30% である。融点 148 。

【0056】

1.3

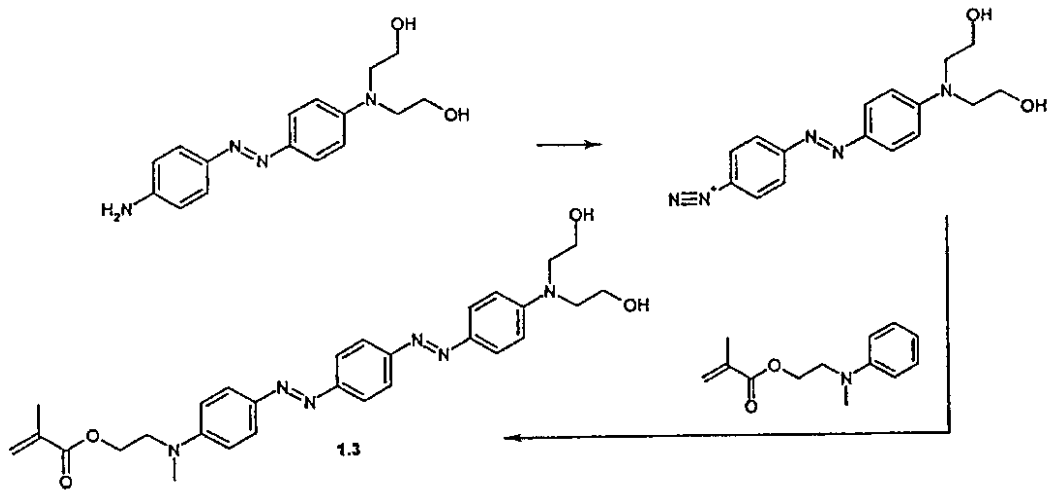
【化20】

10

20

30

40



10

2,2'-[4-(4-アミノフェニルアゾ)フェニルイミノ]ジエタノール 10.7 g を、水 60 ml 及び塩酸 20 ml の混合物に 5 で加え、亜硝酸ナトリウム 30% 溶液 12.8 g をゆっくり加えてジアゾ化し、15 でメタノール 300 ml 中の N-メチル-N-(2-メタクリロイロキシ)エチル]アニリン 10 g とカップリングさせる。酢酸ナトリウムを加えることにより、pH を 2.7 に維持する。沈殿物を 1 時間攪拌し、濾過し、水洗し、乾燥し、キシレンから再結晶化する。1.3 の収量は 7.2 g である。融点 149 。

20

元素分析：C₂₉H₃₄N₆O₄ (530.63)

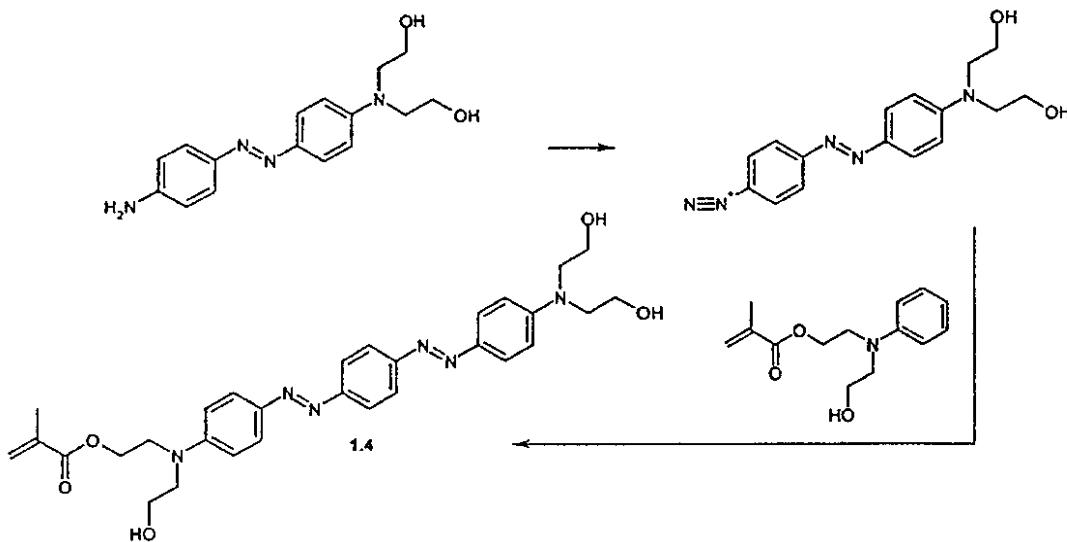
計算値：C 65.64 ; H 6.46 ; N 15.84

実測値：C 65.70 ; H 6.40 ; N 15.70

【0057】

1.4

【化21】



30

2,2'-[4-(4-アミノフェニルアゾ)フェニルイミノ]ジエタノール 12.8 g を、水 60 ml 及び塩酸 20 ml の混合物に 5 で加え、亜硝酸ナトリウム 30% 溶液 15.2 g をゆっくり加えてジアゾ化し、15 でメタノール 300 ml 中の N-(ヒドロキシエチル)-N-(2-メタクリロイロキシ)エチル]アニリン 10.6 g とカップリングさせる。酢酸ナトリウムを加えることにより、pH を 2.7 に維持する。沈殿物を 1 時間攪拌し、濾過し、水洗し、乾燥し、キシレンから再結晶化する。1.4 の収量は 15 g である。融点 105 。

40

元素分析：C₃₀H₃₆N₆O₅ (560.66)

計算値：C 64.27 ; H 6.47 ; N 14.99

実測値：C 64.10 ; H 6.40 ; N 14.20

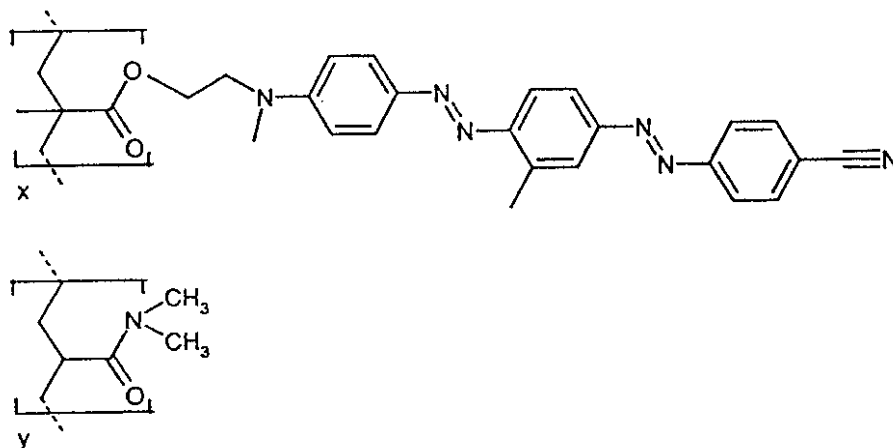
50

【0058】

実施例 2 a : ジメチルアクリルアミドの組み込みによる溶解性の改良

以下、下記構造を有する本発明のコポリマーを説明する：

【化 2 2】



10

x -モノマーをアゾベンゼン染料分子により官能化する。y -モノマーはジメチルアクリルアミド (DMAA) からなる。

【0059】

モノマー比 x : y (下記表参照；連続番号 1 ~ 5 によりポリマーを表示) が異なる 5 種のコポリマーを調製した。コポリマーをホモポリマー (x = 100% ; 表示：ポリマー 6) と比較する。

20

【0060】

ポリマーの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) により測定した。GPC は、溶媒として N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を用いて行った。シグナルの評価は、DMAc 中 60 において PMMA に有効な校正関係に基づいて行った。重量平均分子量は、10500 ~ 13300 g / モルの範囲であった。数平均分子量は 5500 ~ 6810 g / モルの範囲であった。

【0061】

ガラス転移温度は、熱流量測定法により測定した (装置：DSC-2 熱量計 (Perkin-Elmer 製))。加熱速度 20 K / 分で室温から 300 まで、2 回加熱を行った。2 回の加熱の間に、試料は、窒素でフラッシュ (30 ml / 分) しながら、320 K / 分で室温まで急速に冷却した。2 回目の加熱におけるポリマー 1 ~ 6 のガラス転移温度は 92 から 104 の間であった。

30

【0062】

ポリマーの溶解性は、種々の単純アルコール又は変性アルコールについて調べた。結果を下記表に示す。「+」は適切な溶媒を意味し、「(+)」は完全には溶解しないことを意味し、「-」は不適切な溶媒を意味する。ポリマーの 2% 溶液を使用した。次の溶媒について調べた：メタノール、エタノール、ブタノール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン (HMP)、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール (TFP) 及びテトラヒドロフラン (THF)。

40

【0063】

【表 1】

	ホリマー-1	ホリマー-2	ホリマー-3	ホリマー-4	ホリマー-5	ホリマー-6
モノマー-x (モル%)	10	20	30	45	50	100
モノマー-y (モル%)	90	80	70	55	50	0
メタノール、エタノール、ブタノール	+	-	-	-	-	-
HMP	+	+	-	-	-	-
TFP	+	+	+	+	(+)	-
THF	+	+	+	+	+	+

【0064】

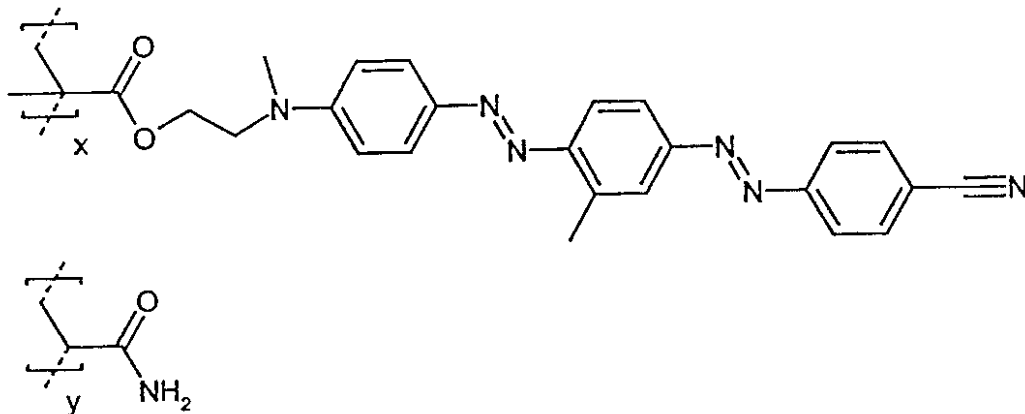
驚くべきことに、DMAAを配合することにより、TFPへの溶解性が顕著に改善された。ポリマー6とポリマー1～5との比較を参照。後者のポリマーにとっては、TFEは適切な溶媒である。これらポリマーは、少なくとも50モル%又は少なくとも18質量%のDMAAを含んでいる。

【0065】

実施例2b：本発明外の比較例

以下、下記構造を有するコポリマーを説明する：

【化23】



モノマー単位xはポリマー6に相当する（実施例2a参照）。この単位は、20、30、40及び50モル%の量で含まれる。これら一連のポリマーは、2b、3b、4b及び5bと表示する。モノマー単位yはアクリルアミドからなる。

【0066】

実施例2aと同様にして、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール（TFP）中のポリマーの溶解度を調べた（20%溶液）。結果を下記表に示す。

【表2】

	ホリマー-2b	ホリマー-3b	ホリマー-4b	ホリマー-5b	ホリマー-6b
モノマー-x (モル%)	20	30	40	50	100
モノマー-y (モル%)	80	70	60	50	0
TFP	+	-	-	-	-

【0067】

モノマー単位yの溶解性向上作用は僅かである。ポリマーをTFP中に完全に溶解するには、少なくとも80モル%のモノマーyがポリマーに含まなければならない。一方、本発明のポリマー（実施例2a）では、同じ効果を達成するために、たった50モル%のジメチルアクリリアミド（DMAA）が必要なだけである。

【0068】

実施例3：ヒドロキシエチル基を含む染料分子の使用による溶解性の改良

10

20

30

40

50

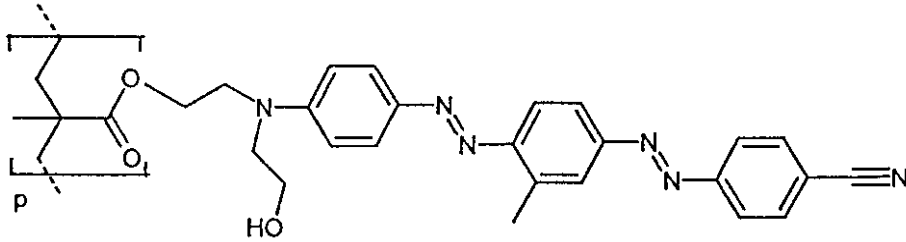
本発明において溶解性向上作用を担うアゾベンゼン染料を側鎖として含むポリマーを製造した。溶解性向上性ヒドロキシエチル基は、スペーサの結合サイトに及び/又は各アゾベンゼン染料の遊離位置に結合される。

【0069】

製造されたポリマーには、7～10の連続番号を付す。

ポリマー7：

【化24】

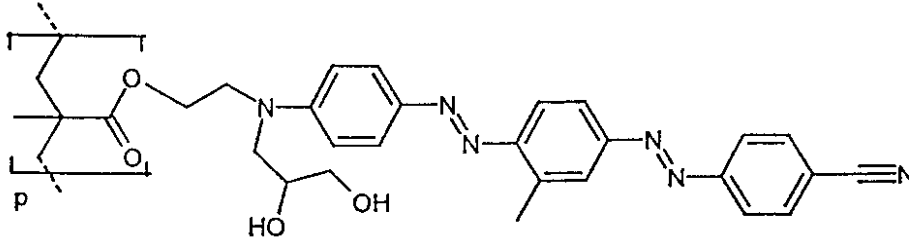


10

(実施例1.1からのモノマー)

ポリマー8：

【化25】

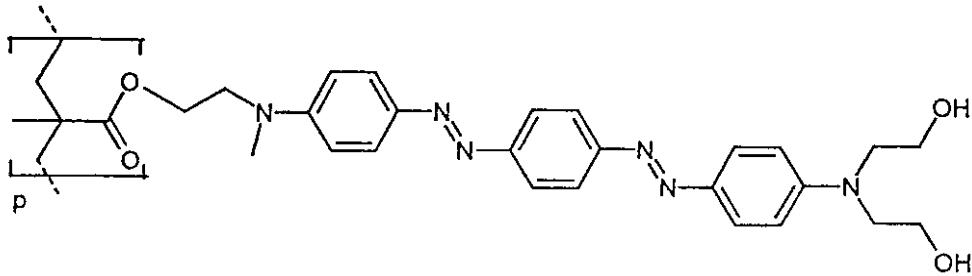


20

(実施例1.2からのモノマー)

ポリマー9：

【化26】

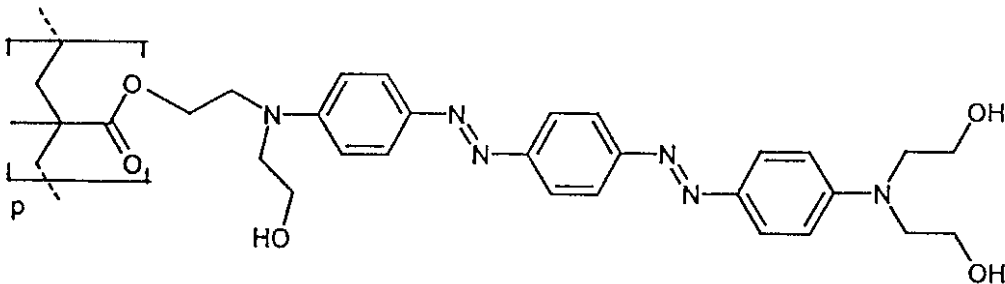


30

(実施例1.3からのモノマー)

ポリマー10：

【化27】



40

(実施例1.4からのモノマー)

【0070】

これらポリマーをポリマー6(実施例2参照)と比較する。結果は以下の通りである：ポ

50

リマー 7 ~ 10 は (ポリマー 6 と同様) T H F に溶解することができるのみならず、 (ポリマー 6 とは対照的に) H M P にも溶解することができる (2 % 濃度) 。ポリマー中の O H 基の割合が大きくなるほど、溶媒 H M P のヒドロキシ基との相互作用力が大きくなり、H M P が溶媒としてより良好に作用する。詳細は以下の通りである：ポリマー 7 は H M P に不完全にしか溶解せず、ポリマー 8 及び 9 はほぼ完全に溶解し、ポリマー 10 は H M P に非常によく溶解する。

【 0 0 7 1 】

実施例 4 : 光有機複屈折値の大きさ

薄フィルムとして高光誘起複屈折値を示す、数種の本発明のポリマーを製造した。本発明のポリマー 1 ~ 5 (実施例 2 参照) 及び 7 ~ 9 (実施例 3 参照) を、光照射実験において調べた。元は等方性であるポリマーフィルムの光誘起複屈折値の大きさを測定した。

10

【 0 0 7 2 】

フィルム製造の説明 :

厚さ 1 mm のガラス基板に、ポリマー薄フィルムを供給する。フィルムは、スピンコーティング法により被覆する。そのために、ポリマーを、適当なアルコールに 20 ~ 75 g / l の典型的な濃度で溶解し、ポリマー溶液を、 2000 m^{-1} の回転速度で回転している基板に滴下する。形成されるポリマーフィルムは、典型的には 200 nm の厚さを有する。被覆されたガラス基板を 60 の真空オープン中で 2 時間保管することにより、フィルムから残留溶媒を除去する。

20

【 0 0 7 3 】

光照射実験の説明 :

上記のようにして製造した各試料を、試料に対して垂直な方向から入射する偏光レーザー光によりポリマー側から照射する (書き込み工程) 。波長 514 nm のアルゴンイオンレーザー (Continuum 製) を光源として使用する。このいわゆる書き込みレーザーの強度は $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ である。トランス-シス-トランス異性化サイクルが、ポリマーのアゾベンゼン側方基分子に誘起され、レーザーの偏光方向から離れた側方基の正味配向をもたらす。このような分子ダイナミクスは、巨視的にポリマーフィルムの面内での複屈折 n において明瞭である。ダイナミクスは、与えられた光照射パラメータでは、分単位で起こる。

【 0 0 7 4 】

誘起複屈折の時間挙動は、ヘリウム - ネオンレーザー (典型的な強度 : $1 \text{ mW} / \text{cm}^2$) を用いて波長 633 nm で実験的に測定される。ポリマー層上へのこのいわゆる読み取りレーザーの光は、層からの垂直線に対して 15 度の立体角をなす。読み取り光及び書き込み光は、ポリマー層上で重なる。読み取り光の偏光方向は、ポリマーフィルムの面で、書き込み光の偏光に対して 45 度の角度をなす。偏光方向は、ポリマー層が複屈折性であるかぎり、ポリマー層を通過する際に回転する。この回転に伴って、試料の後方でビームパス上に設置したアナライザーによれば、読み取り光の強度 I_s は増加し、元の偏光方向に垂直な光の透過が可能になる。強度 I_p は、 I_s が増加するにつれ、同じ割合で低下する。 I_p は、同様に配置されているが、読み取りレーザーの元の偏光方向を選択する、アナライザーによる透過強度として定義される。実験的には、元の方角に対して平行および垂直である偏光方向の 2 つの成分は、偏光ビームスプリッターにより分離され、2 つの Si フォトダイオードにより検出される。

30

40

【 0 0 7 5 】

複屈折 n は、測定された強度から、下記式により計算される :

【 数 3 】

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_s}{I_s + I_p}}$$

ここで、 d は、ポリマー層の厚さを示し、 $\lambda = 633 \text{ nm}$ は、読み取りレーザーの光波長を示

50

す。

この式において、読み取りはポリマー層に垂直な方向で行われると近似的に仮定される。

【0076】

各ポリマーは、以下の複屈折値を有する：

ポリマー1： $n = 0.06$ ；ポリマー2： $n = 0.11$ ；ポリマー3： $n = 0.17$ ；
 ポリマー4： $n = 0.20$ ；ポリマー5： $n = 0.21$ ；ポリマー6： $n = 0.44$ ；
 ポリマー7： $n = 0.39$ ；ポリマー8： $n = 0.10$ ；ポリマー9： $n = 0.23$ ；
 ポリマー10： $n = 0.12$ 。

【0077】

実施例5：ジメチルアクリルアミドの配合による光誘起分子ダイナミクスの可逆性の改良
 実施例2aに記載した本発明のポリマー1～5のフィルムを、実施例4の手順に従って製
 造し、10分間光照射し、複屈折構造を読み取りレーザで調べた。複屈折 n は、照射時
 間内で最大値に達し、その値を保持する。次いで、 n は、書き込み光の偏光方向を90
 度回転させることにより、消失する。この消失過程は、 $n = 0$ となると完了する。この
 第1の過程の直後に、同じパターンに従ってさらに4回の書き込み/消去過程を行う。結
 果は次のとおりである：時間曲線 $n(t)$ は、各サイクルでほとんど変化しない。達成で
 きる最大複屈折値は、各サイクルで同じである（許容誤差：5%）。ポリマー1～5の挙
 動は、このような書き込み/消去サイクルにおいて十分近似的に可逆的であると分類され
 る。

【0078】

図1は、例として、5回の書き込み/消去サイクルにおけるポリマー4の複屈折曲線を示
 す。

【0079】

本発明の溶解性向上モノマーを含まないポリマー6について、予め同様の実験を行った。
 複屈折 n は10分の照射後にも最大値に達しなかったため、5回の書き込み過程の照射
 時間は30分に延長した。複屈折曲線の形状は、新しい各サイクルにより変化することに
 注目すべきである。特に、到達可能最大複屈折値は、サイクル数が増すにつれて低下する
 。5回目の書き込み過程の終了後、複屈折は、第1回目の書き込み過程において到達する
 値の33%にすぎなかった（下記表も参照）。

図2は、5回の書き込み/消去サイクル中のポリマー6の複屈折曲線を示す。

【0080】

ポリマー1～5に比べてより長い照射時間が結果を質的に損なうことが無いように、ポリ
 マー6については、書き込み/消去サイクルを、書き込み時間を100秒として実施した
 。複屈折曲線は、この短い書き込み時間では最大値に達しなかった。結果は以下の通りで
 ある：これらサイクルも可逆的には挙動しない。すなわち、100秒後に到達した値は、
 第5回目のサイクル後で、第1回目のサイクルで到達した値の71%でしかなかった。

図3は、この実験に関する複屈折曲線を示す。

【0081】

結果のまとめ

【表3】

	ポリマー1	ポリマー2	ポリマー3	ポリマー4	ポリマー5	ポリマー6
モノマー-x(モル%)	10	20	30	45	50	100
モノマー-y(モル%)	90	80	70	55	50	0
5サイクル後の 複屈折値(%)*	100	100	100	100	100	33/71**

* 第1回サイクルの複屈折値に対する割合。

** 1800秒/100秒書き込み時間

【0082】

10

20

30

40

50

ジメタクリルアミドモノマー単位を少なくとも50モル%の量(上記表のモノマーy参照)を配合することにより、TFPへのポリマーの溶解性が達成されるのみならず、光ダイナミクスの可逆性も顕著に改良された。複屈折値の可逆的書き込み・消去は、光アドレス可能なポリマーを書換型データ記憶材料中の機能層として使用するための基本的必須要件である。

【0083】

実施例6：青色書き込みレーザに対するポリマーの適合性

ポリマー4の例は、緑色書き込みレーザ(実施例4及び5)が適しているのみならず、例えば青色書き込みレーザも適していることを示している。レーザ照射を、実施例4に示した基本に従って実施した。書き込みレーザは、407nmの光波長及び100mW/cm²の強度を有していた。結果は次の通りである： $n = 0.2$ の最大複屈折値が同様に誘起された(測定誤差：約10%)。

【図面の簡単な説明】

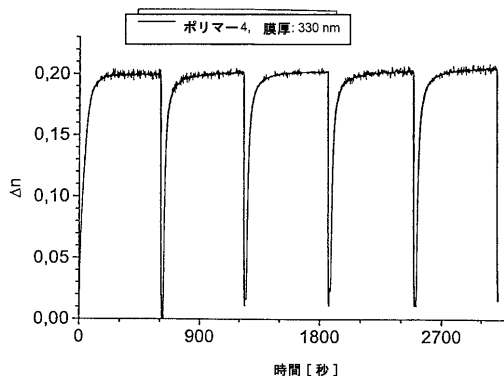
【0084】

【図1】図1は、5回の書き込み/消去サイクルにおけるポリマー4の複屈折曲線である。

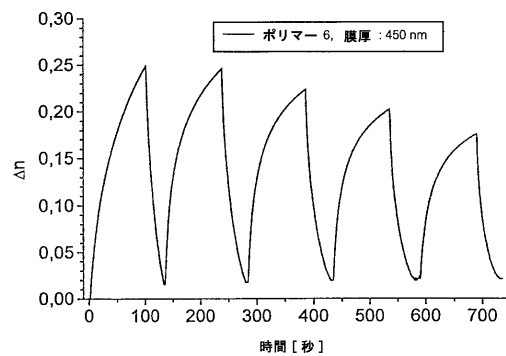
【図2】図2は、5回の書き込み/消去サイクルにおけるポリマー6の複屈折曲線である。

【図3】図3は、ポリマー6について書き込み時間を100秒として実施した書き込み/消去サイクルにおける複屈折曲線である。

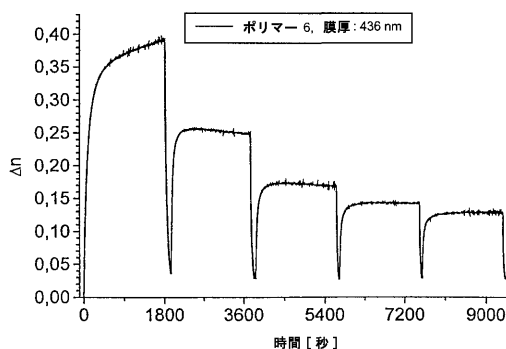
【図1】



【図3】



【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. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029311 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08F 20/34, 20/58, 8/30, 8/34, G11B 7/24 SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10446

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

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 2002 (18.09.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 47 723.6 27. September 2001 (27.09.2001) DE
102 23 648.8 28. Mai 2002 (28.05.2002) 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]; Erlürter Str. 1, 51373 Leverkusen (DE). BIERINGER, Thomas [DE/DE]; Am Pfläzchen 25, 51519 Odenthal (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Damschkestr. 2a, 51373 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katharinenstr. 28, 53913 Swisttal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten: AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, IC, I, K, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:
mit internationalem Recherchenbericht
vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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



WO 03/029311 A1

(54) Title: REINSCRIBABLE OPTICAL RECORDING MATERIAL. EXHIBITING GOOD SOLUBILITY

(54) Bezeichnung: WIEDERBESCHREIBBARES OPTISCHES AUfZEICHNUNGSMATERIAL MIT GUTER LÖSLICHKEIT

(57) Abstract: The invention relates to an optical recording material for storing binary and/or multibit and/or multivolume data. The invention also relates to the production of said recording material and to the use of the same as storage material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmaterial für die binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendaten-speicherung, dessen Herstellung und Verwendung als Speicher-material.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial mit guter Löslichkeit

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmaterial für die binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, dessen Herstellung und Verwendung als Speichermaterial.

10 Es ist seit langem bekannt, dass Azobenzole bei Lichteinwirkung Isomerisationsprozesse zeigen. [G. C. Hartley, Nature **140**, 281 (1937)] Die isomeren Zustände und die Art der Übergangsreaktionen zwischen cis- und trans-Zustand wurden in verschiedenen Polymeren untersucht, welche Azobenzole dispergiert oder als Seitenketten oder integriert in die Hauptketten tragen. [C. S. Paik; H. Morawetz, Macromolecules **5**, 171 (1972)].

15 Es ist auch bekannt, dass die Azobenzole, eingebracht in Polymere, eine gerichtete Orientierung im aktinischen Lichtfeld zeigen, falls sie mit polarisiertem Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt werden. Die Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht führt so z.B. zu einem Überschuss senkrecht zur Polarisationsrichtung orientierter Azobenzole. Dies kann zum Aufbau einer lichtinduzierten Doppelbrechung im
20 Polymer ausgenutzt werden. Die Orientierungsmechanismen der Azobenzole sind mehrfach in der Literatur beschrieben. [M. Eich; J. H. Wendorff; B. Reck; H. Ringsdorf; Makromol. Chem. Rapid Commun. **8**, 59 (1987)] [Y. Q. Shen; H. Rau, Macromol. Chem. **192**, 945 (1991)].

25 Die Möglichkeit, solche Polymere für die reversible optische Datenspeicherung einzusetzen (digital oder holographisch), wurde erstmals von Todorov beschrieben. [T. Todorov; L. Nikolova; N. Tomova, Appl. Opt. **23**, 4309 (1984)] Es gibt nach dem Stand der Technik viele verschiedenartige Materialien für die binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung, die Azobenzole als Antennen für das einfallende Licht besitzen, siehe z.B. die Patentschriften EP-A 1 171 877, EP-A
30 1 166 187, DE-A 10 027 153, EP-A 1 166 188 und DE-A 100 271 529. Mehrere

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 2 -

amorphe und flüssigkristalline Polymere wie auch Oligomere wurden synthetisiert und in Belichtungsexperimenten untersucht [J. J. A. Couture; R. A. Lessard, Appl. Opt. 27, 3368 (1988)] [M. Eich; J. Wendorff, J. Opt. Soc. Am. B, 7, 1428 (1990)] [A. Natansohn; P. Rochon; J. Gosselin; S. Xie; Macromolecules 25, 2268 (1992)].

5

Folgende drei Faktoren sind die Basis für hohe lichtinduzierbare Doppelbrechungs-
werte von solchen Polymeren:

1. Eine hohe Formanisotropie der molekularen Seitengruppen.

10

Formanisotrope Komponenten werden Mesogene genannt. Mesogene besitzen typischerweise eine Stäbchenform, die durch einen gestreckten, steifen Molekülteil erzielt wird. Das Längen-Breitenverhältnis, gemessen an den van-der-Waals-Radien, muss mindestens bei 4, bevorzugt zwischen 4 und 6 liegen. Die Formanisotropie führt zu einer Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit. Diese Art Moleküle ist in der Standardliteratur beschrieben [H. Kelker, R. Hatz „Handbook of Liquid Crystals“, Verlag Chemie (1980)] [L. Bergmann; C. Schaefer „Lehrbuch der Experimentalphysik“, Verlag de Gruyter, Band 5 „Vielteilchensysteme“ (1992)].

15

- 20 Ein Azofarbstoff, vorliegend im isomeren *trans*-Zustand, gilt auch als mesogene molekulare Einheit, falls er die genannte Bedingung für die Formanisotropie erfüllt.

2. Eine hohe Anzahldichte formanisotroper Moleküle, d.h. ein hoher Azobenzolgehalt und / oder ein hoher Mesogengehalt im Polymer.

25

3. Eine stark anisotrope molekulare Orientierungsverteilung. Sie ist die Voraussetzung dafür, dass sich die molekularen Anisotropien (siehe Punkt 1) makroskopisch manifestieren.

- 30 Die Stärke der Anisotropie kann abgelesen werden am normierten linearen Absorptionsdichroismus A_2 mit $A_2 = (2A_{\parallel} + A_{\perp}) / (3A_0)$, wobei A_{\parallel} und A_{\perp} die Absorption

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 3 -

des Polymeren parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung des aktinischen Lichts bezeichnen und A_0 für die Absorption vor der Bestrahlung steht. Die Absorption kann mit Hilfe eines Spektrometers bestimmt werden (z.B. Typ Varian CARY 4G, UV-VIS Spektrometer).

5
Eine allgemeinere Beschreibung der molekularen Orientierung liefert der Ordnungsparameter $P_2 = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp})$, wobei $P_2 = +1$ und $P_2 = -0,5$ die Grenzwerte für die perfekte Orientierung der molekularen Übergangsdipolmomente parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lichts darstellen. $P_2 = 0$ bezeichnet den
10 isotropen Fall.

Insbesondere die Seitenkettenpolymeren, die neben den Azobenzolen noch formanisotrope Komponenten als Seitenketten nutzen, zeichnen sich durch hohe lichtinduzierbare Doppelbrechung aus, weil sie die oben stehenden drei Voraussetzungen
15 erfüllen können.

Im allgemeinen gilt, dass Polymere umso schlechter löslich sind, je besser die oben genannten Punkte 1 und 2 erfüllt werden, d.h. je höher das Potential für große Doppelbrechungswerte ist. Mikroskopisch sind Dipolkräfte, geometrische und entropische Kräfte dafür verantwortlich.
20

Viele Lösemittel, z. B. Alkohole, die ungiftig oder minder giftig sind, kommen daher als Lösemittel nicht in Frage. Gute Lösemittel für solche Polymere sind aber oft giftig, karzinogen und/ oder fruchtschädigend. In vielen Fällen ist auch die Flüchtigkeit
25 durch ihren niedrigen Siedepunkt zu hoch. Ein Beispiel ist Tetrahydrofuran (THF). Im folgenden wird beschrieben, warum solche Lösemittel für die Herstellung von Datenspeichern, die besonders hohe ökologische Ansprüche bei der Herstellung erfüllen sollen, von Nachteil sind.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 4 -

Um Polymere als Funktionsschicht in einem Datenspeicher einsetzen zu können, müssen diese als homogene Filme präpariert werden. Zur Herstellung dünner Filme gibt es mehrere Gieß, Tropf oder Streichverfahren. Ein Standardverfahren bei der großtechnischen Produktion z.B. von Recordable Compact Disks „CD-R“ und ihren Nachfolgeformaten, ist das Drehschleuderverfahren (Spin Coating). Dabei werden die Farbstoffe gelöst und die Lösung automatisiert auf ein sich drehendes Substrat (z.B. Polycarbonat-Scheibe) aufgetropft. Nach Verdampfen des Lösemittels verbleibt ein dünner Film des Aufzeichnungsmaterials. Um toxikologisch problematisches abgedampftes Lösemittel zum Schutz der Umgebung einzufangen, müssten die Produktionslinien für Datenspeicher aufwendig gekapselt werden, was ökonomisch nachteilig ist.

Es wird weiterhin vermerkt, dass THF Polycarbonat auflöst. Eine eingeprägte Groove-Struktur eines Polycarbonatsubstrats würde also bei Kontakt mit THF zerstört werden. Zum Schutz der Groove-Struktur müsste eine THF-resistente Deckschicht auf Polycarbonat aufgebracht werden.

Reversibles Schreiben und Löschen von Doppelbrechungswerten ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz eines photoadressierbaren Polymers als Funktionsschicht in einem wiederbeschreibbaren Datenspeicher. Die bisher beschriebenen Polymere haben den Nachteil, dass diese die Reversibilität nicht ausreichend gewährleisten.

Es bestand demnach der Bedarf nach einem Aufzeichnungsmaterial, das lichtinduzierbare Doppelbrechungen zeigt und das sich in einem oder mehreren einfachen oder modifizierten Alkoholen auflöst, die ungiftig oder zumindest minder giftig sind. Weiterhin sollte eine gute Reversibilität der Belichtungsdynamik erfüllt sein.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass die in dieser Anmeldung aufgeführten Aufzeichnungsmaterialien die genannten Anforderungen erfüllen.

30

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 5 -

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein optisches Aufzeichnungsmaterial, das sich für binäre und/oder Multibit- und/oder Volumendatenspeicherung einsetzen lässt. Das Aufzeichnungsmaterial ist dadurch gekennzeichnet, dass

- 5
- es mindestens einen Azobenzolfarbstoff (kurz „Azofarbstoff“) enthält.
 - es mindestens eine formanisotrope Gruppierung (kurz „Mesogen“) enthält. Sofern der Azofarbstoff diesen mesogenen Charakter hat, muss kein weiteres Mesogen enthalten sein.
- 10
- es mindestens eine molekulare Gruppe enthält, die die Löslichkeit in einem oder mehreren einfachen oder modifizierten Alkoholen verbessert, verglichen mit demselben Material ohne diese Gruppe, wobei die excellent dafür geeigneten Monomeren der Formel (VI) oder (VIa) oder Hydroxyethylgruppen-tragende Monomere bevorzugt sind,
- 15
- es gegebenenfalls eine Monomereinheit, bevorzugt der Formel (V) enthält, die zur gezielten Reduzierung des Farbstoff- und/oder des Mesogengehalts im Polymer eingebaut wird.
- 20
- Bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial handelt es sich bevorzugt um polymeres oder oligomeres organisches, amorphes Material, besonders bevorzugt um ein Seitenkettenpolymer.
- 25
- Die Hauptketten des Seitenkettenpolymeren entstammen den folgenden Grundstrukturen: Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyacrylamid, Polymethacrylamid, Polysiloxan, Polyharnstoff, Polyurethan, Polyester, Polystyrol oder Zellulose. Bevorzugt sind Polyacrylat, Polymethacrylat und Polyacrylamid.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 6 -

Die Hauptketten können Monomerbausteine enthalten, die von diesen Grundstrukturen abweichen. Dies sind erfindungsgemäße Monomereinheiten gemäß Formel (VI).

- 5 Die erfindungsgemäßen Polymeren liegen in der Regel unterhalb der Klärtemperatur in einem amorphen Zustand vor.

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen vorzugsweise Glasübergangstemperaturen T_g von mindestens 40°C. Die Glasübergangstemperatur kann
10 beispielsweise nach B. Vollmer, Grundriss der Makromolekularen Chemie, S. 406-410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962, bestimmt werden.

Die erfindungsgemäßen Polymeren und Oligomeren besitzen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 5.000 bis 2.000.000 g/mol, vorzugsweise von
15 8.000 bis 1.500.000 g/mol, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

Bei den erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polymeren sind Azofarbstoffe, in der Regel über flexible Spacer getrennt, als Seitenkette an die Polymerhauptkette
20 kovalent gebunden. Die Azofarbstoffe treten mit der elektromagnetischen Strahlung in Wechselwirkung und verändern dabei ihre räumliche Orientierung, so dass im Polymer Doppelbrechung mittels Lichteinwirkung induziert und wieder gelöscht werden kann.

25 Die Mesogene sind in der Regel in der gleichen Art angebunden wie die Azofarbstoffe. Sie müssen das aktinische Licht nicht notwendigerweise absorbieren, weil sie als passive Molekülgruppe fungieren. Sie sind also nicht photoaktiv im obigen Sinne. Ihre Aufgabe ist es, die lichtinduzierbare Doppelbrechung zu verstärken und nach der Lichteinwirkung zu stabilisieren.

30

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 7 -

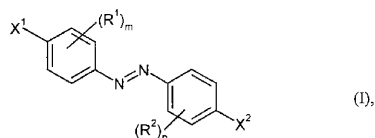
Die zur Verbesserung der Löslichkeit des Polymeren eingebauten molekularen Gruppen können auf drei unterschiedliche Arten eingebaut sein:

1. Als Monomereinheiten, statistisch in die Hauptketten integriert. Diese Monomereinheiten sind nicht mit Azobenzolen oder Mesogenen funktionalisiert.
2. Als Seitengruppe an der Bindungsstelle zwischen Azobenzol und Spacer.
3. Als Endgruppe am freien Ende des Azofarbstoffs.

Die erfindungsgemäßen Polymere können zugleich Azobenzole enthalten, die nach den Beschreibungen 2 und 3 modifiziert sind.

Die erfindungsgemäßen Polymere können neben Azobenzolen, die nach den Beschreibungen 2 und/oder 3 modifiziert sind, zusätzlich Monomereinheiten nach Beschreibung des 1. Punktes enthalten.

Azofarbstoffe haben bevorzugt die folgende Struktur der Formel (I)



worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 8 -

X^1 und X^2 bedeuten $-X^1-R^3$ bzw. X^2-R^4 ,

worin

5

X^1 und X^2 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

10

R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(C=O)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl- $(SO_2)-$, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl- $(SO_2)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(SO_2)-$ stehen oder

15

X^1-R^3 und X^2-R^4 für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3 stehen können,

20

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.

25

Unter nichtionischen Substituenten sind zu verstehen Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, Phenoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(SO_2)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-O-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $(C=O)-NH-$, C_6 - bis C_{10} -Aryl- $(C=O)-NH-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $O-(C=O)-$, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- $NH-(C=O)-$ oder C_6 - bis C_{10} -Aryl- $NH-(C=O)-$.

30

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy,

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 9 -

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

5 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

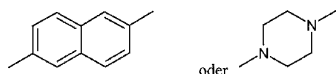
Azofarbstoffe, die Löslichkeitsverbessernde Eigenschaften im Sinne der Erfindung haben, sind ebenfalls nach Formel (I) incl. der oben angegebenen Bedeutungen zu beschreiben, wobei aber R⁵ für C₂- bis C₁₀-Alkyl-OH, bevorzugt C₂- bis C₄-Alkyl-OH steht, oder für CH₂-(CH-OH)-CH₂-OH steht.

10 X¹ (oder X²) stehen für eine Spacergruppe insbesondere in der Bedeutung X^{1'}-(Q¹)_i-T¹-S¹,

15 wobei

X^{1'} die oben angegebene Bedeutung besitzt,

20 Q¹ für -O-, -S-, -(N-R⁵), -C(R⁶R⁷), -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵), -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵), -(C=NR⁶), -(CNR⁸-NR⁵), -(CH₂)_p, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



steht,

25

i für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für i > 1 die einzelnen Q¹ verschiedene Bedeutungen haben können,

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 10 -

T¹ für -(CH₂)_p- steht, wobei die Kette durch -O-, -NR⁹-, oder -OSiR¹⁰₂O- unterbrochen sein kann,

S¹ für eine direkte Bindung, -O-, -S- oder -NR⁹- steht,

5

p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

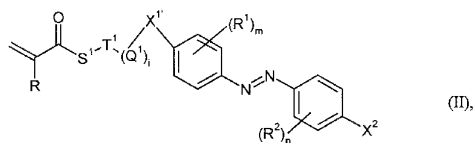
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

10

R¹⁰ für Methyl oder Ethyl steht und

R⁵ bis R⁸ die oben angegebene Bedeutung besitzen.

15 Die kovalente Verbindung von Monomeren der oben beschriebenen Hauptkettengrundstrukturen mit den Azofarbstoffen der Formel (I) über Spacer liefert Farbstoffmonomere. Bevorzugte Farbstoffmonomere für Polyacrylate oder -methacrylate haben die Formel (II)



20

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

25

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere obiger Formel (II), worin

WO 03/029311

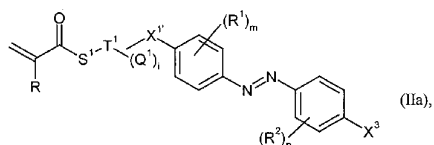
PCT/EP02/10446

- 11 -

X^2 CN, Nitro und alle anderen bekannten elektronenziehenden Substituenten bedeutet, und bevorzugt R^1 gleich CN ist,

5 und die Reste R , S^1 , T^1 , Q^1 , X^1 , und R^2 sowie i , m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Ebenfalls geeignet sind Farbstoffmonomere der folgenden Formel (IIa)



10

worin

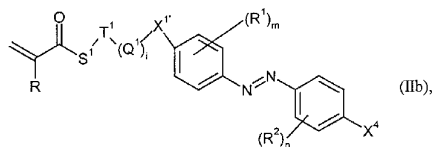
X^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, und

15

die Reste R , S^1 , T^1 , Q^1 , X^1 , R^1 und R^2 sowie i , m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Ebenfalls geeignet sind Farbstoffmonomere der Formel (IIb)

20



worin

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

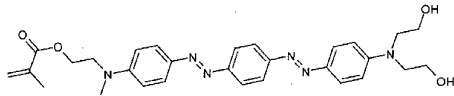
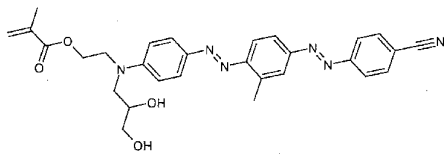
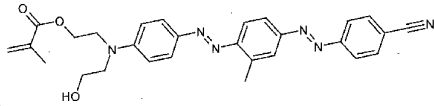
- 12 -

X⁴ Cyano oder Nitro bedeutet und

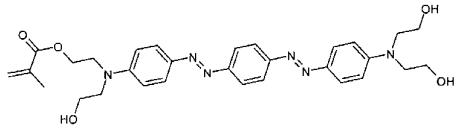
5 die Reste R, S¹, T¹, Q¹, X¹, R¹ und R² sowie i, m und n die oben angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugte Monomereinheiten mit Azofarbstoffen, die eine Löslichkeitsverbessernde Komponente an der Bindungsstelle zum Spacer und / oder an der freien Stelle tragen, haben die Form:

10



15

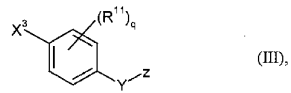


Mesogene Gruppen haben bevorzugt die Struktur der Formel (III)

WO 03/029311

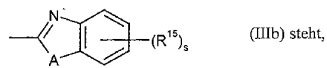
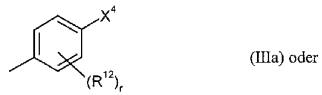
PCT/EP02/10446

- 13 -



worin Z für einen Rest der Formeln

5



worin

10

A für O, S oder N-C₁- bis C₄-Alkyl steht,

X³ für eine Spacergruppe der Formel -X³-(O²)₁-T²-S²- steht,

15

X⁴ für X⁴-R¹³ steht,

X³ und X⁴ unabhängig voneinander für eine direkte Bindung, -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)- oder -(CNR⁸-NR⁵)- stehen,

20

R⁵, R⁸ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(C=O)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(C=O)-, C₆- bis

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 14 -

C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl-(SO₂)-, C₂- bis C₂₀-Alkenyl-(SO₂)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-(SO₂)- stehen oder X⁴¹-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,

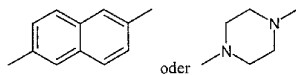
5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

10 Y für eine einfache Bindung, -COO-, OCO-, -CONH-, -NHCO-, -CON(CH₃)-, -N(CH₃)CO-, -O-, -NH- oder -N(CH₃)- steht,

15 R¹¹, R¹², R¹⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, Phenoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(SO₂)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-O-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-(C=O)-NH-, C₆- bis C₁₀-Aryl-(C=O)-NH-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-O-(C=O)-, C₁- bis C₂₀-Alkyl-NH-(C=O)- oder C₆- bis C₁₀-Aryl-NH-(C=O)- stehen,

20 q, r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen,

25 Q² für -O-, -S-, -(N-R⁵)-, -C(R⁶R⁷)-, -(C=O)-, -(CO-O)-, -(CO-NR⁵)-, -(SO₂)-, -(SO₂-O)-, -(SO₂-NR⁵)-, -(C=NR⁸)-, -(CNR⁸-NR⁵)-, -(CH₂)_p, p- oder m-C₆H₄- oder einen zweibindigen Rest der Formeln



steht,

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 15 -

j für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht, wobei für $j > 1$ die einzelnen Q^1 verschiedene Bedeutungen haben können,

5 T^2 für $-(CH_2)_p-$ steht, wobei die Kette durch $-O-$, $-NR^9-$, oder $-OSiR^{10}_2O-$ unterbrochen sein kann,

S^2 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,

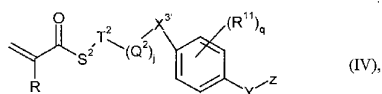
10 p für eine ganze Zahl von 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 steht,

R^9 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht und

R^{10} für Methyl oder Ethyl steht.

15

Bevorzugte Monomere mit solchen formanisotropen Gruppierungen für Polyacrylate oder -methacrylate haben dann die Formel (IV)



20

worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

25

Die Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- und Arylreste können ihrerseits durch bis zu 3 Reste aus der Reihe Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy,

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 16 -

C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

5 Unter Halogen ist Fluor, Chlor, Brom und Iod zu verstehen, insbesondere Fluor und Chlor.

10 Im folgenden Absatz wird der Ausdruck "funktionale Bausteine" verwendet. Funktionale Bausteine sind Monomerbausteine, die entweder eine Azo-Gruppe enthalten oder die eine mesogene Einheit enthalten. Beide so bezeichneten Molekülarten sind an dem Prozess der Photoorientierung des entsprechenden Polymers beteiligt. Das heißt, sie sind funktionelle Gruppen. Diese funktionellen Gruppen oder Bausteine müssen von den "verdünnenden Bausteinen" unterschieden werden. "Verdünnende Bausteine" sind Monomerbausteine, die keine orientierbaren Seitenketten aufbauen können. Sie sind lediglich Teil des Polymerrückgrats und verringern den Anteil der

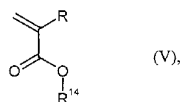
15 funktionalen Bausteine im Polymer.

Neben diesen funktionalen Bausteinen können die erfindungsgemäßen Polymere auch Bausteine enthalten, die hauptsächlich zur Erniedrigung des prozentualen Gehalts an funktionalen Bausteinen, insbesondere an Farbstoffbausteinen, dienen.

20 Neben dieser Aufgabe können sie auch für andere Eigenschaften der Polymere verantwortlich sein, wie z.B. die Glasübergangstemperatur, Flüssigkristallinität, Filmbildungseigenschaft, usw.

Für Polyacrylate oder -methacrylate sind solche Monomere Acryl- oder Methacrylsäureester der Formel (V)

25



worin

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

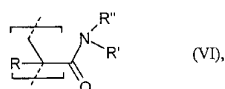
- 17 -

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

5 R¹⁴ für gegebenenfalls verzweigtes C₁- bis C₂₀-Alkyl oder für einen wenigstens eine weitere Acryleinheit enthaltenden Rest steht.

Es können aber auch andere Copolymere enthalten sein.

10 Die Monomereinheiten zur Verbesserung der Löslichkeit haben die folgende Struktur der Formel (VI)-(VIa):

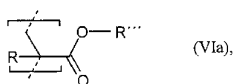


wobei

15 R' und R'' entweder unabhängig voneinander C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-OH bedeuten, mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 1 bis 3, oder gemeinsam eine -C_nH_{2n}-Brücke mit n = 2 bis 6, bevorzugt n = 4 bis 5, eine -(C₂H₄-O)_n-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 5, bevorzugt n = 1 bis 3, eine -C₂H₄-N(C_nH_{2n+1})-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 6, bevorzugt n = 1 bis 3,

20

mit R = H oder CH₃,



wobei

25

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 18 -

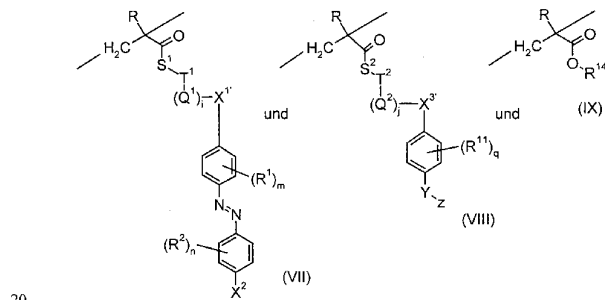
R¹¹¹ den Rest -C_nH_{2n}-OH mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 3, den Rest -(C₂H₄-O)_n-H, mit n = 2 bis 4, bevorzugt n = 2, den Rest -C_nH_{2n}-C(=O)NR¹¹¹R¹¹¹¹

5 mit n = 2 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 5, besonders bevorzugt n=2, bedeuten, wo

R¹¹¹¹ und R¹¹¹¹¹ entweder unabhängig voneinander C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-OH bedeuten, mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 1 bis 3, oder gemeinsam eine -C_nH_{2n}-Brücke mit n = 2 bis 6, bevorzugt n = 4 bis 5, eine -(C₂H₄-O)_n-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 5, bevorzugt n = 1 bis 3, eine -C₂H₄-N(C_nH_{2n+1})-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 6, bevorzugt n = 1 bis 3,

mit R = H oder CH₃.

15 Erfindungsgemäße Polyacrylate, Polymethacrylate und Poly(meth)acrylate/Poly(meth)acrylamide enthalten dann vorzugsweise als wiederkehrende Einheiten solche der Formeln (VII), vorzugsweise solche der Formeln (VII) und (VIII) oder der Formeln (VII) und (IX) oder solche der Formeln (VII), (VIII) und (IX)

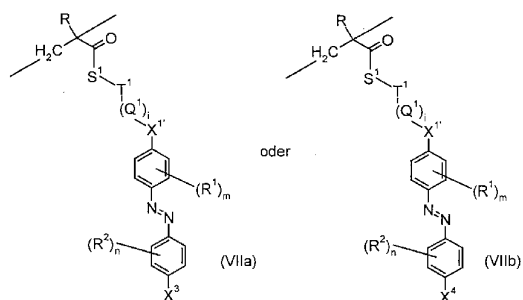


bzw. statt der Formel (VII) wiederkehrende Einheiten der Formeln (VIIa) oder (VIIb)

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 19 -



- 5 worin die Reste die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Es können auch mehrere der wiederkehrenden Einheiten der Formel (VII) und/oder der wiederkehrenden Einheiten der Formeln (VIII) und/oder (IX) vorhanden sein. Es können auch Monomereinheiten der Formel (V) zusätzlich vorhanden sein. Ebenso können auch Monomereinheiten der Formel (VI) zusätzlich vorhanden sein.
- 10 Das Mengenverhältnis zwischen V, VI, VII, VIII und IX ist beliebig. Bevorzugt beträgt die Konzentration von VII zwischen 1 und 99% bezogen auf das jeweilige Gemisch. Das Verhältnis zwischen VII und VIII beträgt zwischen 1:99 und 99:1, bevorzugt zwischen 10:90 und 90:10, ganz besonders bevorzugt zwischen 60:40 und 40:60. Der Anteil V beträgt 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 30 bis 70 % bezogen auf das jeweilige Gemisch. Der Anteil VI beträgt 0 bis 90 %, vorzugsweise 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 30 bis 70 % bezogen auf das jeweilige Gemisch.
- 15
- 20 Durch die Struktur der Polymeren und Oligomeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente der Formeln (VII) untereinander oder der Formeln (VII) und (VIII) untereinander so eingestellt, dass die Ausbildung flüssig-

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 20 -

- kristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme, Folien, Platten oder Quader, insbesondere Filme oder Beschichtungen hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, dass bei Bestrahlung mit Licht und/oder
- 5 Einwirkung statischer elektrischer Felder ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozess der lichtaktiven und der nicht lichtaktiven Seitengruppen bewirkt wird.
- Bevorzugt treten zwischen den Seitengruppen der wiederkehrenden Einheiten der
- 10 Formel (VII) und zwischen denen der Formeln (VII) und (VIII) Wechselwirkungskräfte auf, die ausreichen, dass die Konfigurationsänderung der Seitengruppen der Formel (VII) eine gleichgerichtete - sogenannte kooperative - Umorientierung der anderen Seitengruppen ((VII) und/oder (VIII)) bewirkt.
- 15 Die Herstellung der Polymeren und Oligomeren kann nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden, beispielsweise nach DD-A 276 297, DE-A 3 808 430, Makromolekulare Chemie **187**, 1327-1334 (1984), SU-A 887 574, Europ. Polym. **18**, 561 (1982) und Liq. Cryst. **2**, 195 (1987).
- 20 Eine weitere Methode, das Aufzeichnungsmaterial oder das erfindungsgemäße Polymer herzustellen enthält ein Verfahren, wobei mindestens ein Monomer ohne weiteres Lösungsmittel polymerisiert wird wobei bevorzugt radikalisch polymerisiert wird, und besonders bevorzugt durch radikalische Starter und/oder UV-Licht und/oder thermisch initiiert wird.
- 25 Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt 50°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt um 60°C.
- 30 In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN (Azoisobutyronitril) verwendet.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 21 -

5 Oft hat es sich als günstig erwiesen, dass man ein weiteres, bevorzugt flüssiges Monomer mit einsetzt. Darunter werden bei den Reaktionstemperaturen flüssige Monomere verstanden, die bevorzugt olefinisch ungesättigte Monomere sind, besonders bevorzugt auf Basis der Acrylsäure und Methacrylsäure, ganz besonders bevorzugt Methylmethacrylat.

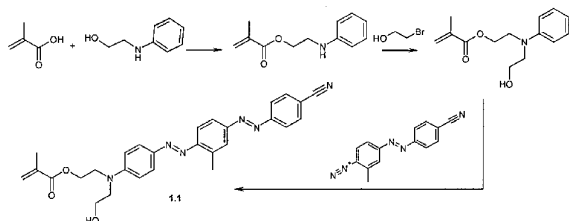
WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 22 -

Beispiele**Beispiel 1: Synthese von Monomeren**

5 1.1



10 200 g 2-Anilinoethanol, 580 ml Methacrylsäure und 115,6 g Hydrochinon und 880 ml Chloroform werden unter Rühren zum Rückfluss gebracht. 148 ml konz. Schwefelsäure werden langsam zugegeben. Das Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Nach dem Abkühlen wird zur Reaktionsmischung Wasser zugegeben und ein pH von 6 wird mit konzentrierter wässriger Soda-Lösung eingestellt. Die organische Phase wird abgetrennt, und das Lösungsmittel einrotiert. Das Produkt wird chromatographisch gereinigt (Kieselgel; Methylchlorid) Ausbeute von N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin beträgt 112 g (34 % d.Th).

20 30 g 2-Bromethanol werden bei 70°C in Argonatmosphäre vorgelegt. 30 g N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin werden langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 100°C nachgerührt, nach dem Abkühlen ins Chloroform gebracht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wird Chloroform entfernt und das Produkt chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid; Dioxan). Die Ausbeute von N-(Hydroxyethyl)-N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin beträgt 10,2 g (28 %).

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 23 -

Elementaranalyse: C₁₄H₁₉NO₃ (249,31)

Ber.: C67,45; H7,68; N5,62;

Gef.: C67,30; H7,40; N5,60.

5

5,7 g 4-Amino-3-Methyl-4'-Cyanoazobenzol werden in eine Mischung aus 40 ml Essigsäure und 13 ml Salzsäure bei 5°C vorgelegt, durch langsame Zugabe von 8,6 g 30 %-igen Natriumnitrit-Lösung diazotiert und auf 6g N-(Hydroxyethyl)-N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin in 200ml Methanol bei 15°C gekuppelt. Der pH-Wert von 2,0 – 2,5 wird durch Zugabe von Natriumacetat gehalten. Der Niederschlag wird nach 1 h Nachrühren abfiltriert, mit Wasser und Methanol nachgewaschen, getrocknet und im Dioxan durch eine Schicht von Aluminiumoxid filtriert. Die Ausbeute von 1.1 beträgt 6,2 g. Fp 148°C.

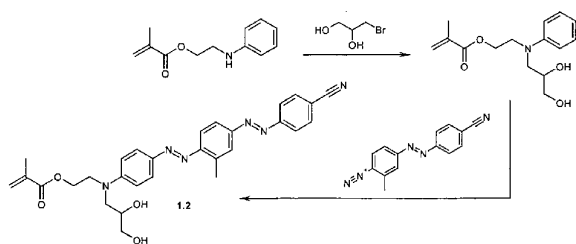
15

Elementaranalyse: C₂₈H₂₈N₆O₃ (496,57)

Ber.: C67,73; H5,68; N16,92;

Gef.: C67,80; H5,70; N16,70

1.2



20

N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin wird analog zu 1.1 aus 3-Brom-1,2-Propandiol und N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin hergestellt. Das Pro-

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

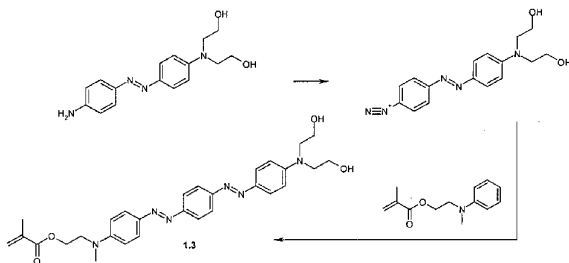
- 24 -

dukt wird chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid; zunächst Toluol/Dioxan=1:1; danach Dioxan). Die Ausbeute beträgt 28 %.

5 Monomer 1.2 wird analog zu 1.1 durch Diazotierung von 4-Amino-3-Methyl-4'-Cya-
noazobenzol und Kupplung auf N-(2,3-Dihydroxypropyl)-N-[2-(Methacryloyl-
oxy)ethyl]-anilin hergestellt. Die chromatographische Reinigung erfolgt auf Kieselgel
in Toluol/Dioxan=1:1. Die Ausbeute beträgt 30 %. Fp 148°C.

1.3

10



15

10,7 g 2,2'-(4-(4-Aminophenylazo)-phenylimino)-diethanol werden in eine
Mischung aus 60 ml Wasser und 20 ml Salzsäure bei 5°C vorgelegt, durch langsame
Zugabe von 12,8 g 30%-igen Natriumnitrit-Lösung diazotiert und auf 10g N-Methyl-
N-[2-(Methacryloyloxy)ethyl]-anilin in 300ml Methanol bei 15°C gekuppelt. pH-
Wert von 2,7 wird durch Zugabe von Natriumacetat gehalten. Der Niederschlag wird
nach 1 h nachrühren abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Xylol
umkristallisiert. Ausbeute von 1.3 beträgt 7,2 g. Fp 149°C.

20

Elementaranalyse: $C_{29}H_{34}N_6O_4$ (530,63)

Ber.: C65,64; H6,46; N15,84;

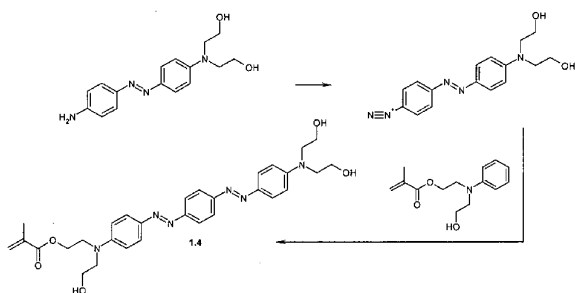
Gef.: C65,70; H6,40; N15,70

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 25 -

1.4



- 5 12,8 g 2,2'-(4-(4-Aminophenylazo)-phenylimino)-diethanol werden in eine Mischung aus 60 ml Wasser und 20 ml Salzsäure bei 5°C vorgelegt, durch langsame Zugabe von 15,2 g 30%-igen Natriumnitrit-Lösung diazotiert und auf 10,6 g N-(Hydroxyethyl)-N-[2-(Methacryloyloxyethyl)]anilin in 300ml Methanol bei 15°C gekuppelt. pH-Wert von 2,7 wird durch Zugabe von Natriumacetat gehalten. Der
- 10 Niederschlag wird nach 1 h nachrühren abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und aus Xylol umkristallisiert. Ausbeute von 1.4 beträgt 15 g. Fp 105°C.

Elementaranalyse: C₃₀H₃₆N₆O₅ (560,66)

Ber.: C64,27; H6,47; N14,99;

- 15 Gef.: C64,10; H6,40; N14,20

WO 03/029311

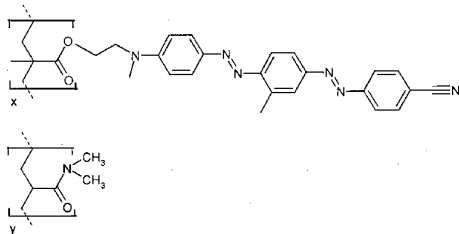
PCT/EP02/10446

- 26 -

Beispiel 2a: Verbesserung der Löslichkeit durch den Einbau von Dimethylacrylamid

Beschrieben werden im folgenden erfindungsgemäße Copolymere mit der Struktur:

5



Das x-Monomer ist mit einem Azobenzol-Farbstoffmolekül funktionalisiert. Das y-Monomer besteht aus Dimethylacrylamid (DMAA).

10

Es wurden fünf Copolymere hergestellt, die sich durch das Monomerverhältnis x:y unterscheiden (s. untenstehende Tabelle; Bezeichnung der Polymere mit laufender Nummer von 1 bis 5). Sie werden mit dem Homopolymer verglichen (x = 100%; Bezeichnung: Polymer 6).

15

Die Molekulargewichte der Polymere wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die GPC wurde unter Verwendung von N,N-Dimethylacetamid (DMAC) als Lösungsmittel durchgeführt. Die Auswertung der Signale erfolgte auf der Grundlage einer für PMMA bei 60°C in DMAC gültigen Eichbeziehung. Die Werte für die Gewichtsmittel lagen im Bereich 10500 und 13300 g/mol. Die Werte für die Zahlenmittel lagen zwischen 5500 und 6810 g/mol.

20

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 27 -

Die Glasübergangstemperaturen wurden mittels Wärmeflusskalorimetrie bestimmt. Gerät: Kalorimeter DSC-2 der Firma Perkin-Elmer. Es wurden zwei Aufheizungen von Raumtemperatur bis 300°C mit einer Heizrate von 20 K/min vorgenommen. Zwischen den Aufheizungen wurde mit 320 K/min schnell auf Raumtemperatur abgekühlt, jeweils bei Stickstoffspülung (30 ml/min). Die Glasübergangstemperaturen der Polymere 1 bis 6 lagen für den zweiten Heizvorgang zwischen 92 und 104°C.

Die Löslichkeit der Polymere wurde in verschiedenen einfachen und modifizierten Alkoholen getestet. Das Ergebnis ist in der folgenden Tabelle zu sehen: „+“ bezeichnet die geeigneten Lösemittel, „(+“ steht für nicht vollständig löslich und „-“ bezeichnet die nicht geeigneten Lösemittel. Zugrundegelegt wurde eine 2%-ige Lösung des Polymers. Untersucht wurden folgende Lösemittel: Methanol, Ethanol, Butanol, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon (HMP), 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol (TFP) und Tetrahydrofuran (THF).

15

	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Polymer 4	Polymer 5	Polymer 6
Anteil x [mol%]	10	20	30	45	50	100
Anteil y [mol%]	90	80	70	55	50	0
Methanol, Ethanol, Butanol	+	-	-	-	-	-
HMP	+	+	-	-	-	-
TFP	+	+	+	+	(+)	-
THF	+	+	+	+	+	+

Überraschenderweise wurde durch den Einbau von DMAA eine deutliche Verbesserung der Löslichkeit in TFP erreicht, siehe Polymer 6 in Vergleich zu den Polymeren 1 bis 5. Für letztere ist TFP ein geeignetes Lösemittel. Diese Polymere enthalten mindestens 50 mol-% bzw. mindestens 18 Gew.-% DMAA.

20

WO 03/029311

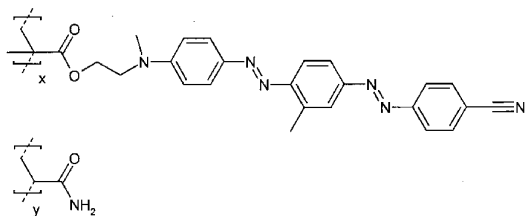
PCT/EP02/10446

- 28 -

Beispiel 2b: nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Beschrieben werden im folgenden Copolymere mit der Struktur:

5



Die Monomereinheit x entspricht dem Polymer 6 (siehe Beispiel 2a). Sie ist zu 20, 30, 40 und 50 mol-% enthalten. Die Polymere werden in dieser Reihenfolge mit Polymer 2b, 3b, 4b, und 5b bezeichnet. Die Monomereinheit y besteht aus Acrylamid.

10

Analog zu Beispiel 2a wurde die Löslichkeit der Polymere in 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol (TFP) getestet (20-%ige Lösung). Das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

15

	Polymer 2b	Polymer 3b	Polymer 4b	Polymer 5b	Polymer 6
Anteil x [mol%]	20	30	40	50	100
Anteil y [mol%]	80	70	60	50	0
TFP	+	-	-	-	-

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 29 -

Die löslichkeitsverbessernde Wirkung der Monomereinheit y ist gering. Im Polymer müssen mindestens 80 mol-% der Monomereinheit y enthalten sein, damit es sich vollständig in TFP löst. Bei dem erfindungsgemäßen Polymeren (siehe Beispiel 2a) sind aber nur 50 mol-% Dimethylacrylamid (DMAA) für denselben Effekt nötig.

5

Beispiel 3: Verbesserung der Löslichkeit durch Verwendung von Farbstoffmolekülen mit Hydroxyethylgruppen

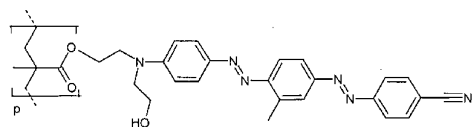
Es wurden Polymere hergestellt, die Azobenzol-Farbstoffe als Seitenketten enthalten, welche für die erfindungsgemäße löslichkeitsverbessernde Wirkung verantwortlich sind. Die löslichkeitsverbessernden Hydroxyethylgruppen sind an der Bindungsstelle zum Spacer und / oder an der freien Stelle jedes Azobenzol-Farbstoffs angebracht.

10

Die hergestellten Polymere tragen die laufenden Nummern 7 bis 10:

15

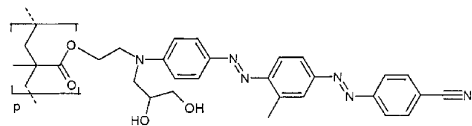
Polymer 7:



(Monomer aus Beispiel 1.1)

20

Polymer 8:



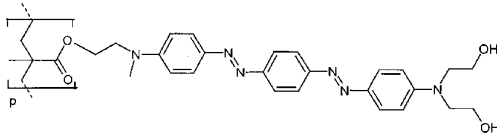
(Monomer aus Beispiel 1.2)

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 30 -

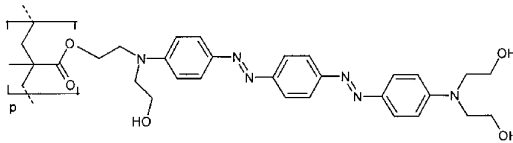
Polymer 9:



(Monomer aus Beispiel 1.3)

5

Polymer 10:



(Monomer aus Beispiel 1.4)

10

Diese Polymere werden mit Polymer 6 (siehe Beispiel 2) verglichen. Das Ergebnis lautet: Die Polymere 7 bis 10 lassen sich, nicht nur - wie Polymer 6 - in THF, sondern im Gegensatz zu diesem auch in HMP auflösen (2%-ige Konzentration). Je höher der Anteil an OH-Molekülen im Polymer ist, umso stärker sind die Wechselwirkungskräfte mit den Hydroxy-Molekülen des Lösemittels HMP, und umso besser kann HMP als Lösemittel fungieren. Im Einzelnen lautet das Ergebnis: Das Polymer 7 löst sich unvollständig in HMP, die Polymere 8 und 9 fast vollständig und das Polymer 10 sehr gut in HMP.

15

20 Beispiel 4: Höhe der lichtinduzierten Doppelbrechungswerte

Es wurden mehrere erfindungsgemäße Polymere hergestellt, die als dünner Film hohe lichtinduzierbare Doppelbrechungswerte zeigen. Die erfindungsgemäßen Polymere 1

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 31 -

bis 5 (siehe Beispiel 2) und 7 bis 10 (siehe Beispiel 3) wurden in Belichtungsexperimenten untersucht. Gemessen wurde die Höhe der lichtinduzierten Doppelbrechungswerte ursprünglich isotroper Polymerfilme.

5 Beschreibung der Filmpräparation:

Ein 1 mm dickes Glassubstrat wird mit einem dünnen Polymerfilm versehen. Dies geschieht mit Hilfe der Drehschleudertechnik ("spin coating"). Dabei wird das Polymer bei einer typischen Konzentration von 20 bis 75 g/l in einem geeigneten Alkohol
10 gelöst und die Polymerlösung auf das sich mit einer Umdrehungszahl von 2000 min^{-1} drehende Substrat aufgetropft. Der entstandene Polymerfilm hat typischerweise eine Dicke von 200 nm. Durch die Lagerung des beschichteten Glaträgers für 2 h bei 60°C im Vakuumofen werden Reste des Lösungsmittels aus dem Film entfernt.

15 Beschreibung des Belichtungsexperiments:

Jede so präparierte Probe wird von der Polymerseite mit polarisiertem Laserlicht in senkrechter Inzidenz bestrahlt (Schreibvorgang). Als Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser (Firma Continuum) bei der Wellenlänge 514 nm. Die Intensität dieses
20 sog. Schreiblasers beträgt 100 mW/cm^2 . In den Azobenzol-Seitengruppenmolekülen des Polymers werden *trans-cis-trans*-Isomerisierungszyklen induziert, was zu einer Nettoorientierung der Seitengruppen weg von der Polarisationsrichtung des Lasers führt. Diese Moleküldynamik zeigt sich makroskopisch in einer Doppelbrechung Δn in der Polymerfilmebene. Die Dynamik läuft bei den gegebenen Belichtungsparametern im Minutenbereich ab.
25

Experimentell wird der zeitliche Verlauf der induzierten Doppelbrechung bei einer Wellenlänge von 633 nm mit einem Helium-Neon-Laser (typische Intensität: 10 mW/cm^2) ausgelesen. Das auf die Polymerschicht einfallende Licht dieses sog.
30 Leselasers nimmt einen festen Winkel von 15° zur Normalen der Schicht ein. Lese- und Schreiblicht überlappen auf der Polymerschicht. Die Polarisationsrichtung des

Leselichts nimmt in der Polymerfilmebene einen Winkel von 45° zur Polarisations des Schreiblichts ein. Sie wird beim Durchlaufen der Polymerschicht gedreht, sofern die Schicht doppelbrechend ist. Diese Drehung geht einher mit einem Anwachsen der Leselichtintensität I_s nach einem Analysator, der nach der Probe im Strahlengang steht und Licht senkrecht zur ursprünglichen Polarisationsrichtung durchlässt. In
5 gleichem Maß, wie I_s ansteigt, nimmt die Intensität I_p ab. I_p ist definiert als die transmittierte Intensität nach einem ebenso positionierten Analysator, der aber die ursprüngliche Polarisationsrichtung des Leselasers selektiert. Experimentell werden die beiden Anteile der Polarisationsrichtung parallel und senkrecht zur ursprünglichen Richtung über einen polarisierenden Strahlteiler getrennt und mit Hilfe zweier
10 Si-Photodioden detektiert. Die Doppelbrechung Δn errechnet sich über folgende Relation aus den gemessenen Intensitäten:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_s}{I_s + I_p}}$$

15

wobei d die Dicke der Polymerschicht und $\lambda = 633$ nm die Lichtwellenlänge des Leselasers bezeichnet. In dieser Formel wird näherungsweise angenommen, dass senkrecht zur Polymerschicht ausgelesen wird.

20

Die Polymere erreichen folgende Doppelbrechungswerte:

Polymer 1: $\Delta n = 0,06$; Polymer 2: $\Delta n = 0,11$; Polymer 3: $\Delta n = 0,17$; Polymer 4: $\Delta n = 0,20$; Polymer 5: $\Delta n = 0,21$; Polymer 6: $\Delta n = 0,44$; Polymer 7: $\Delta n = 0,39$; Polymer 8: $\Delta n = 0,10$; Polymer 9: $\Delta n = 0,23$; Polymer 10: $\Delta n = 0,12$.

Beispiel 5: Verbesserung der Reversibilität der lichtinduzierten Moleküldynamik durch Einbau von Dimethylacrylamid

Filme der in Beispiel 2a beschriebenen erfindungsgemäßen Polymere 1 bis 5 wurden nach der Vorschrift aus Beispiel 4 hergestellt, über eine Dauer von 10 min belichtet und der Doppelbrechungsaufbau mit einem Leselaser abgefragt. Die Doppelbrechung Δn erreicht innerhalb der Belichtungsdauer ihren Maximalwert und verharrt bei diesem Wert. Δn wird anschließend durch Drehen der Polarisationsrichtung des Schreiblichts um 90° gelöscht. Dieser Löschvorgang ist abgeschlossen, sobald gilt: $\Delta n = 0$. Vier weitere Schreib-/Löschvorgänge werden nach gleichem Muster direkt an diesen ersten angeschlossen. Das Ergebnis lautet: Der zeitliche Kurvenverlauf $\Delta n(t)$ bleibt für jeden Zyklus nahezu unverändert. Die maximal erreichbaren Doppelbrechungswerte sind für jeden Zyklus identisch (zugestandene Toleranz: 5 %). Das Verhalten der Polymere 1 bis 5 kann bei diesen Schreib-/Löschzyklen in guter Näherung als reversibel eingestuft werden.

Figur 1 zeigt exemplarisch die Doppelbrechungskurve des Polymers 4 während der fünf Schreib-/Löschzyklen.

Das vergleichbare Experiment wurde zuvor bereits mit dem Polymer 6 durchgeführt, das nicht die erfindungsgemäße Löslichkeitsverbessernde Monomereinheit besitzt. Da die Doppelbrechung Δn nach 10 minütiger Belichtung noch nicht ihr Maximum erreicht hatte, wurde die Belichtungsdauer der fünf Schreibvorgänge auf 30 min verlängert. Es ist zu beobachten, dass sich die Form der Doppelbrechungskurven mit jedem neuen Zyklus verändert. Insbesondere nimmt der maximal erreichte Doppelbrechungswert mit steigender Zykluszahl ab. Nach Ende des fünften Schreibvorgangs beträgt die Doppelbrechung nur noch 33 % des im ersten Schreibvorgang erreichten Werts (siehe auch untenstehende Tabelle).

Figur 2 zeigt die Doppelbrechungskurve des Polymers 6 während der fünf Schreib-/Löschzyklen.

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 34 -

Um sicherzustellen, dass die im Vergleich zu den Polymeren 1 bis 5 längere Belichtungszeit das Ergebnis nicht qualitativ verfälscht, wurden Schreib-/Löschzyklen am Polymer 6 mit nur je 100 s Schreibzeit durchgeführt. Die Doppelbrechungskurven erreichen bei dieser kurzen Schreibzeit ihren Maximalwert nicht. Das Ergebnis lautet: Auch diese Zyklen laufen nicht reversibel ab, d.h. der nach 100 s erreichte Wert liegt nach dem fünften Zyklus bei 71 % des im ersten Zyklus erreichten Werts.

Figur 3 zeigt die zu diesem Experimente gehörende Doppelbrechungskurve.

10

Zusammenfassung der Ergebnisse.

	Polymer 1	Polymer 2	Polymer 3	Polymer 4	Polymer 5	Polymer 6
Anteil x [mol%]	10	20	30	45	50	100
Anteil y [mol%]	90	80	70	55	50	0
Doppelbrechungswert nach 5 Zyklen [%] *	100	100	100	100	100	33 / 71 **

* Wert relativ zum Doppelbrechungswert des ersten Zyklus

15 ** 1800 s / 100 s Schreibzeit

Durch den Einbau von Dimethylacrylamid-Monomereinheiten zu mindestens 50 mol-% (siehe Anteil y in obiger Tabelle) wurde nicht nur die Löslichkeit des Polymeren in TFP erreicht, sondern auch die Reversibilität der Belichtungsdynamik deutlich verbessert. Reversibles Schreiben und Löschen von Doppelbrechungswerten ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz eines photoadressierbaren Polymeren als Funktionsschicht in einem wiederbeschreibbaren Datenspeicher.

20

Beispiel 6: Eignung der Polymere für blaue Schreiblaser

Am Beispiel des Polymers 4 wird verdeutlicht, dass nicht nur ein grüner Schreiblaser (Beispiele 4 und 5), sondern z.B. auch ein blauer Schreiblaser in Frage kommt. Eine Laserbelichtung wurde nach dem in Beispiel 4 geschilderten Prinzip vorgenommen. Der Schreiblaser hatte eine Lichtwellenlänge von 407 nm und eine Intensität von 100 mW/cm². Das Ergebnis lautet: Es konnte ebenfalls ein maximaler Doppelbrechungswert von $\Delta n = 0,2$ induziert werden (Messfehler ca. 10 %).

WO 03/029311

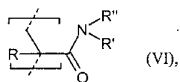
PCT/EP02/10446

- 36 -

Patentansprüche:

1. Seitenkettenpolymere, enthaltend

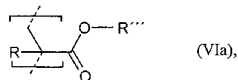
- 5 a) mindestens einen Azobenzolfarbstoff,
 b) mindestens eine formanisotrope Gruppierung,
 c) mindestens ein Monomer ausgewählt aus



10 wobei

R' und R'' entweder unabhängig voneinander C_nH_{2n+1} oder C_nH_{2n}-OH bedeuten, mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 1 bis 3, oder gemeinsam eine -C_nH_{2n}-Brücke mit n = 2 bis 6, bevorzugt n = 4 bis 5, eine -(C₂H₄-O)_n-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 5, bevorzugt n = 1 bis 3, eine -C₂H₄-N(C_nH_{2n+1})-C₂H₄-Brücke, mit n = 1 bis 6, bevorzugt n = 1 bis 3 und

20 R = H oder Methyl,



25 wobei

R''' den Rest -C_nH_{2n}-OH mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 3, den Rest -(C₂H₄-O)_n-H, mit n = 2 bis 4, bevorzugt n = 2, den Rest -C_nH_{2n}-C(=O)NR''''R''''''

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 37 -

mit $n = 2$ bis 10, bevorzugt $n = 2$ bis 5, besonders bevorzugt $n=2$,
bedeuten, wo

5 R'''' und R''''' entweder unabhängig voneinander C_nH_{2n+1} oder
 $C_nH_{2n}-OH$ bedeuten, mit $n = 1$ bis 10, bevorzugt $n = 1$ bis 3,
oder gemeinsam eine $-C_nH_{2n}-$ Brücke mit $n = 2$ bis 6, bevor-
zugt $n = 4$ bis 5, eine $-(C_2H_4-O)_n-$ C_2H_4 -Brücke, mit $n = 1$ bis
10 5, bevorzugt $n = 1$ bis 3, eine $-C_2H_4-N(C_nH_{2n+1})-$ C_2H_4 -
Brücke, mit $n = 1$ bis 6, bevorzugt $n = 1$ bis 3 und

R = H oder Methyl,

15 d) gegebenenfalls weitere Monomereinheiten, die zur gezielten Reduzie-
rung des Farbstoff- und/oder des Mesogengehalts im Material einge-
baut werden.

2. Seitenkettenpolymere gemäß Anspruch 1, wobei die Gruppen a) und/oder b)
Hydroxyethylgruppen tragen und c) optional entfallen kann.

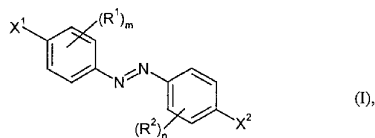
20 3. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffe und die for-
manisotropen Gruppen über flexible Spacer an die Polymerkette kovalent
angebunden sind.

25 4. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es chemisch gebundene Azobenzol-
farbstoffe der folgenden Formel (I) beinhaltet:

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 38 -



worin

5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen nichtionischen Substituenten stehen und

m und n unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 stehen.

10 X^1 und X^2 bedeuten $-X^{1'}-R^3$ bzw. $X^{2'}-R^4$,

worin

15 $X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$, $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$ oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

20 R^3 , R^4 , R^5 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(C=O)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(C=O)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(C=O)-, C_6 - bis C_{10} -Aryl-(C=O)-, C_1 - bis C_{20} -Alkyl-(SO₂)-, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl-(SO₂)-, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl-(SO₂)- oder C_6 - bis C_{10} -Aryl-(SO₂)- stehen oder

25 $X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen können,

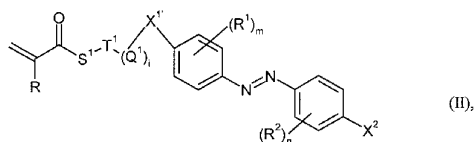
WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 39 -

R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_1 - bis C_{20} -Alkoxy, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_2 - bis C_{20} -Alkenyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl stehen.

- 5 5. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es chemisch gebundene Azobenzol-
- 10 6. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formel (II) verwendet wurde:



worin

15

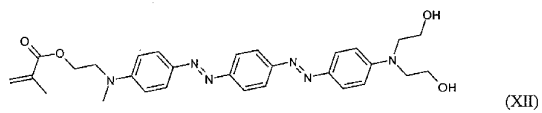
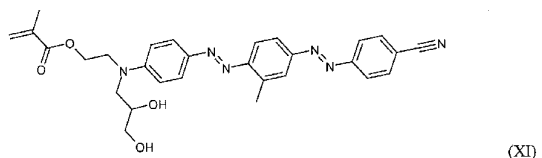
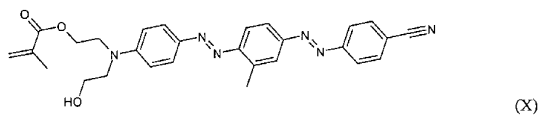
R für Wasserstoff oder Methyl steht und

7. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei Hydroxyethyl-tragende Gruppen enthalten sind.
- 20 8. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formeln X bis XIII verwendet wird:

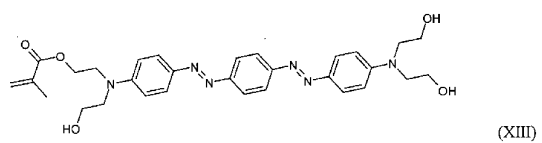
WO 03/029311

PCT/EP02/10446

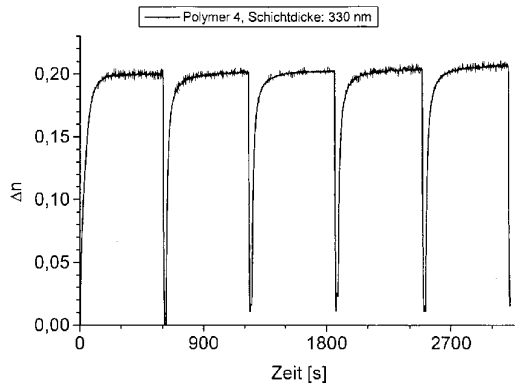
- 40 -



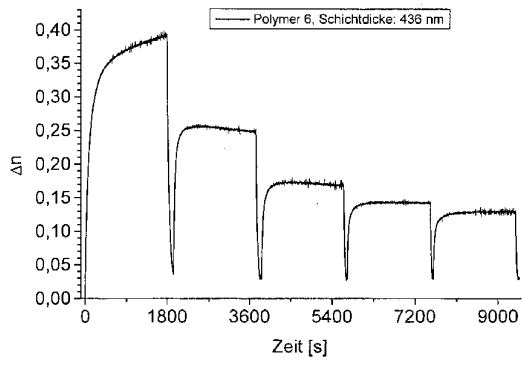
5



9. Aufzeichnungsmaterial, hergestellt aus Seitenkettenpolymeren gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.
- 10
10. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials gemäß Anspruch 9 in der optischen Datenspeicherung.
11. Datenspeicher, hergestellt aus Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 9 und/oder 10.
- 15



Figur 1

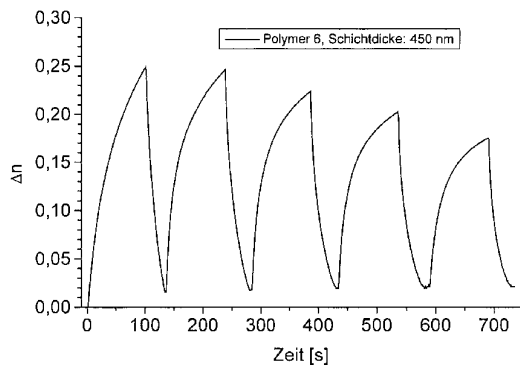


Figur 2

WO 03/029311

PCT/EP02/10446

- 3/3 -



Figur 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/10446
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F20/34 C08F20/58 C08F8/30 C08F8/34 G11B7/24		
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 C08F G11B		
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) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT AG) 6 October 1994 (1994-10-06) the whole document ---	1
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11 February 1998 (1998-02-11) the whole document ---	1
X	WO 00 54112 A (BAYER AG) 14 September 2000 (2000-09-14) cited in the application page 6, line 21 -page 17, line 10 page 18, line 9 -page 19, line 4; claims 1-19 --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
B earlier document but published on or after the international filing date		
C document which may throw doubts on priority (claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified))		
D document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
E document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
F later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the practice or theory underlying the invention		
G document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
H document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
I document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
3 February 2003	17/02/2003	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P. B. 5516 Patentlaan 2 NL - 5220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2049; Tx: 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Permentier, W	

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No.
 PCT/EP 02/10446

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 090 282 A (BASF AG) 5 October 1983 (1983-10-05) page 3, line 14 -page 4, line 28; claims 1-8 ---	1-11
Y	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6 July 2000 (2000-07-06) cited in the application the whole document ---	1-11
Y	EP 0 360 457 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 28 March 1990 (1990-03-28) the whole document ---	1-11
Y	WO 91 09885 A (ALLIED-SIGNAL INC.) 11 July 1991 (1991-07-11) claims 1-7 ---	1-11
A	WO 91 07449 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30 May 1991 (1991-05-30) claims 1-6 ---	1,2
A	DE 43 39 712 A (BASF AG) 24 May 1995 (1995-05-24) claims 1-10 ---	1
A	WO 97 44365 A (BAYER AG) 27 November 1997 (1997-11-27) claims 1-14 ---	1
A	EP 0 410 205 A (RÖHM GMBH) 30 January 1991 (1991-01-30) claims 1-17 ---	1
A	DE 42 37 639 A (SASF AG) 11 May 1994 (1994-05-11) claims 1-15 -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (09/1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/10446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4339862	A	06-10-1994	DE 4339862 A1 06-10-1994
			DE 59410165 D1 12-09-2002
			EP 0622789 A1 02-11-1994
			JP 6322040 A 22-11-1994
			US 5543267 A 06-08-1996
EP 823442	A	11-02-1998	DE 19631864 A1 12-02-1998
			EP 0823442 A2 11-02-1998
			JP 10077316 A 24-03-1998
			US 6046290 A 04-04-2000
WO 0054112	A	14-09-2000	DE 19910247 A1 28-09-2000
			AU 3159900 A 28-09-2000
			WO 0054112 A1 14-09-2000
			EP 1166187 A1 02-01-2002
			JP 2002539476 T 19-11-2002
EP 90282	A	05-10-1983	DE 3211400 A1 29-09-1983
			DE 3362052 D1 20-03-1986
			EP 0090282 A1 05-10-1983
			JP 58176205 A 15-10-1983
			US 4631328 A 23-12-1986
DE 19914325	C	06-07-2000	DE 19914325 C1 06-07-2000
			AU 3290800 A 23-10-2000
			WO 0060586 A1 12-10-2000
			EP 1171877 A1 16-01-2002
EP 360457	A	28-03-1990	EP 0360457 A2 28-03-1990
			JP 2167389 A 27-06-1990
WO 9109885	A	11-07-1991	US 5036142 A 30-07-1991
			WO 9109885 A2 11-07-1991
WO 9107449	A	30-05-1991	US 5006450 A 09-04-1991
			US 5077187 A 31-12-1991
			EP 0541548 A1 19-05-1993
			JP 5503725 T 17-06-1993
			WO 9107449 A1 30-05-1991
			WO 9107448 A1 30-05-1991
DE 4339712	A	24-05-1995	DE 4339712 A1 24-05-1995
			DE 59405965 D1 18-06-1998
			WO 9514957 A1 01-06-1995
			EP 0760967 A1 12-03-1997
			JP 9505413 T 27-05-1997
			US 5738806 A 14-04-1998
WO 9744365	A	27-11-1997	DE 19620588 A1 27-11-1997
			DE 19703132 A1 30-07-1998
			DE 19706379 A1 05-11-1998
			AU 2898497 A 09-12-1997
			CN 1226258 A 18-08-1999
			DE 59706772 D1 02-05-2002
			DK 900239 T3 10-06-2002
			WO 9744365 A1 27-11-1997
			EP 0900239 A1 10-03-1999
			EP 0900239 A1 10-03-1999
			ES 2176739 T3 01-12-2002

Form PCT/ISA(116) (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/10446

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9744365 A		JP 2000514468 T	31-10-2000
		US 6423799 B1	23-07-2002
		EP 0856527 A1	05-08-1998
		JP 10212324 A	11-08-1998
EP 410205 A	30-01-1991	DE 3924554 A1	31-01-1991
		EP 0410205 A2	30-01-1991
		JP 3170597 A	24-07-1991
		US 5098975 A	24-03-1992
DE 4237639 A	11-05-1994	DE 4237639 A1	11-05-1994
		EP 0597277 A1	18-05-1994
		JP 6206936 A	26-07-1994
		US 5483005 A	09-01-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Anmeldezeichen PCT/EP 02/10446		
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08F20/34 C08F20/58 C08F8/30 C08F8/34 G11B7/24				
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK				
B. RESEARCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfobjekt (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole): IPK 7 C08F G11B				
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfobjekt gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe): PAJ, WPI Data, EPO-Internal				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruchs Nr.		
X	DE 43 39 862 A (AGFA-GEVAERT AG) 6. Oktober 1994 (1994-10-06) das ganze Dokument	1		
X	EP 0 823 442 A (BAYER AG) 11. Februar 1998 (1998-02-11) das ganze Dokument	1		
X	WO 00 54112 A (BAYER AG) 14. September 2000 (2000-09-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 21 -Seite 17, Zeile 10 Seite 18, Zeile 9 -Seite 19, Zeile 4; Ansprüche 1-19 --- -/--	1		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patenfamilie</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patenfamilie
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patenfamilie			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht werden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen, besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem entsprechenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> *1* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und *N* der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *2* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *3* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *4* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patenfamilie ist </td> </tr> </table>			* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht werden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen, besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem entsprechenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*1* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und *N* der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *2* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *3* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *4* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patenfamilie ist
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht werden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelsfrei erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen, besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem entsprechenden Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*1* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und *N* der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *2* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *3* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsetzlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *4* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patenfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts		
3. Februar 2003		17/02/2003		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.O. Box 5018 Patentkanal 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31 -70) 340-2200, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31 -70) 340-3010		Bevollmächtigter Beauftragter Permentier, W		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 02/10446
C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
Y	EP 0 090 282 A (BASF AG) 5. Oktober 1983 (1983-10-05) Seite 3, Zeile 14 -Seite 4, Zeile 28; Ansprüche 1-8	1-11
Y	DE 199 14 325 C (BAYER AG) 6. Juli 2000 (2000-07-06) In der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-11
Y	EP 0 360 457 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 28. März 1990 (1990-03-28) das ganze Dokument	1-11
Y	WO 91 09865 A (ALLIED-SIGNAL INC.) 11. Juli 1991 (1991-07-11) Ansprüche 1-7	1-11
A	WO 91 07449 A (EASTMAN KODAK COMPANY) 30. Mai 1991 (1991-05-30) Ansprüche 1-6	1,2
A	DE 43 39 712 A (BASF AG) 24. Mai 1995 (1995-05-24) Ansprüche 1-10	1
A	WO 97 44365 A (BAYER AG) 27. November 1997 (1997-11-27) Ansprüche 1-14	1
A	EP 0 410 205 A (RÖHM GMBH) 30. Januar 1991 (1991-01-30) Ansprüche 1-17	1
A	DE 42 37 639 A (BASF AG) 11. Mai 1994 (1994-05-11) Ansprüche 1-15	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/10446

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4339862	A	06-10-1994	DE 4339862 A1 06-10-1994
			DE 59410165 D1 12-09-2002
			EP 0622789 A1 02-11-1994
			JP 6322040 A 22-11-1994
			US 5543267 A 06-08-1996
EP 823442	A	11-02-1998	DE 19631864 A1 12-02-1998
			EP 0823442 A2 11-02-1998
			JP 10077316 A 24-03-1998
			US 6046290 A 04-04-2000
WO 0054112	A	14-09-2000	DE 19910247 A1 28-09-2000
			AU 3159900 A 28-09-2000
			WO 0054112 A1 14-09-2000
			EP 11166187 A1 02-01-2002
			JP 2002539476 T 19-11-2002
EP 90282	A	05-10-1983	DE 3211400 A1 29-09-1983
			DE 3362052 D1 20-03-1986
			EP 0090282 A1 05-10-1983
			JP 58176205 A 15-10-1983
			US 4631328 A 23-12-1986
DE 19914325	C	06-07-2000	DE 19914325 C1 06-07-2000
			AU 3290800 A 23-10-2000
			WO 0060586 A1 12-10-2000
			EP 1171877 A1 16-01-2002
EP 360457	A	28-03-1990	EP 0360457 A2 28-03-1990
			JP 2167389 A 27-06-1990
WO 9109885	A	11-07-1991	US 5036142 A 30-07-1991
			WO 9109885 A2 11-07-1991
WO 9107449	A	30-05-1991	US 5006450 A 09-04-1991
			US 5077187 A 31-12-1991
			EP 0541548 A1 19-05-1993
			JP 5503725 T 17-06-1993
			WO 9107449 A1 30-05-1991
			WO 9107448 A1 30-05-1991
DE 4339712	A	24-05-1995	DE 4339712 A1 24-05-1995
			DE 59405965 D1 18-06-1998
			WO 9514957 A1 01-06-1995
			EP 0760967 A1 12-03-1997
			JP 9505413 T 27-05-1997
			US 5738806 A 14-04-1998
WO 9744365	A	27-11-1997	DE 19620588 A1 27-11-1997
			DE 19703132 A1 30-07-1998
			DE 19706379 A1 05-11-1998
			AU 2898497 A 09-12-1997
			CN 1226258 A 18-08-1999
			DE 59706772 D1 02-05-2002
			DK 900239 T3 10-06-2002
			WO 9744365 A1 27-11-1997
			EP 0900239 A1 10-03-1999
			ES 2176739 T3 01-12-2002

Formblatt PCT/CA/210 (Anhang Patentamt Tokyo/11/1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Altkennzeichen
PCT/EP 02/10446

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9744365 A		JP 2000514468 T	31-10-2000
		US 6423799 B1	23-07-2002
		EP 0856527 A1	05-08-1998
		JP 10212324 A	11-08-1998
EP 410205 A	30-01-1991	DE 3924554 A1	31-01-1991
		EP 0410205 A2	30-01-1991
		JP 3170597 A	24-07-1991
		US 5098975 A	24-03-1992
DE 4237639 A	11-05-1994	DE 4237639 A1	11-05-1994
		EP 0597277 A1	18-05-1994
		JP 6206936 A	26-07-1994
		US 5483005 A	09-01-1996

Formblatt PCT/ISA210 (Anhang Patentfamilie/Akt. 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, N O, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 ホルスト・ベルネト
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、エアフィルター・シュトラッセ 1 番

(72) 発明者 トーマス・ビーリングガー
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、アム・ピュッツヒェン 2 5 番

(72) 発明者 ライナー・ハーゲン
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、ダマシュケシュトラッセ 2 アー番

(72) 発明者 セルゲイ・コストロミネ
ドイツ連邦共和国デー - 5 3 9 1 3 スヴィスタル、アルメンデ 8 番

F ターム(参考) 2H123 AA00 AA04 AA30

4J100 AL08Q AM15P AM19P BA03Q BA28Q BA40Q BA45Q BC43Q CA04 DA01

DA25 DA39 JA24 JA32

5D029 JA04