

(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
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

PCT

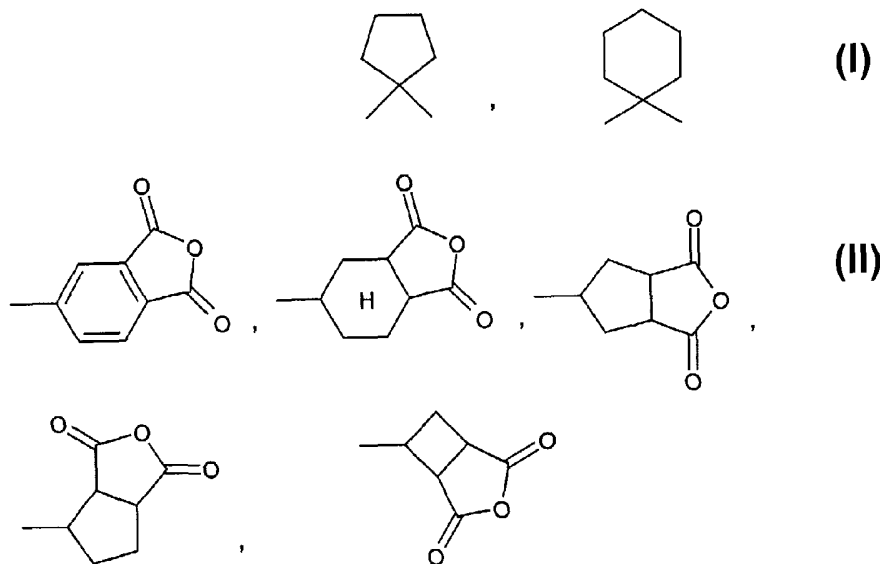
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/102756 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 65/24**, 65/26, C07D 307/89, C08G 73/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/06443
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juni 2002 (12.06.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 29 335.6 19. Juni 2001 (19.06.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KIRSCH, Peer**
[DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Strasse 13, 64293 Darm-
stadt (DE). **TAUGERBECK, Andreas** [DE/DE]; Am
Erlenberg 16A, 64285 Darmstadt (DE). **LÜSSEM, Georg**
[DE/DE]; An der Linde 10, 64372 Ober-Ramstadt (DE).
BEYER, Andreas [DE/DE]; Händelstrasse 26, 63452
Hanau (DE). **MAIR, Sieglinde** [DE/DE]; Holzhäusergasse
18, 64409 Messel (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYIMIDES COMPRISING CF₂O STRUCTURAL ELEMENTS

(54) Bezeichnung: POLYIMIDE MIT CF₂O-STRUKTURELEMENTEN



(57) Abstract: The invention relates to chainlike polycyclic bisanhydrides, containing between 2 and 12 permanent-chain cyclenes, selected from 1,3-phenylene, 1,4-phenylene, 2,6-naphthylene, 2,7-naphthylene, 1,4-cyclohexylene, bicyclopentylene, bicyclooctylene, cubylene, which can be mono- or polysubstituted with halogen, cyano, alkyl, fluoralkyl, alkoxy and/or fluoralkoxy. Said cyclenes are linked by bridging groups, selected from a single bond, -CF₂O-, -OCF₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -NH-, -(CH₂)₁₋₁₀-, -(CF₂)₁₋₁₀-, -CH(CH₃)-, -CH(CCl₃)-, -CH(CF₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF- and the formulae in (I), with the proviso that at least one bridging group is -CF₂O- or -OCF₂-. The polycyclenes are terminated at both ends of the chain by various groups, selected from the formulae in (II).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

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.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind kettenförmige polycyclische Bisanhydride, enthaltend 2 bis 12 kettenständige Cyclen, ausgewählt aus 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen, Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei die Cyclen durch Brücken-Gruppen, ausgewählt aus einer Einfachbindung, -CF₂O-, -OCF₂-, -O-, -S-, -SO₂-, -CO-, -NH-, -(CH₂)₁₋₁₀-, -(CF₂)₁₋₁₀-, -CH(CH₃)-, -CH(CCl₃)-, -CH(CF₃)-, -C(CH₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C≡C-, -CH=CH-, -CF=CH-, -CH=CF-, -CF=CF-, (I) verknüpft sind mit der Maßgabe, daß mindestens eine Brücken-Gruppe -CF₂O- oder -OCF₂- ist, wobei die Polycyclen an beiden Kettenenden durch verschiedene Gruppen ausgewählt aus (II) terminiert sind.

Polyimide mit CF₂O-Strukturelementen

5 Die Erfindung betrifft kettenförmige polycyclische Bisanhydride sowie Polyimide, die durch Polykondensation der kettenförmigen polycyclischen Bisanhydride mit Diaminen erhältlich sind.

10 Flüssigkristallanzeigen (LCDs) gewinnen zunehmend an Bedeutung und werden heute schon für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Beispiele sind Armbanduhren, Notebook-Computer, TV-Geräte sowie Anzeigendisplays in der Instrumentenkonsole von Kraftfahrzeugen oder im Flugzeug-Cockpit.

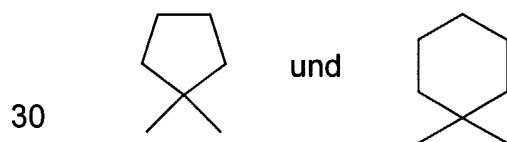
15 In ihrer einfachsten Form besteht eine Flüssigkristallanzeige aus einer flüssigkristallinen Schicht mit gegenüberliegenden Seiten, einem Satz Elektroden auf jeder Seite der flüssigkristallinen Schicht und einer polymeren Orientierungsschicht zwischen jedem Satz Elektroden und der flüssigkristallinen Schicht. Die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle erfolgt in einem bestimmten Winkel, der als Neigungswinkel bezeichnet wird, bezüglich der Ebene der Innenseite der beiden Substrate, beispielsweise
20 Glasplatten, Kunststoffolien oder Quarzplatten, welche die Elektroden tragen. Die Innenseiten der Substrate weisen eine Beschichtung aus Sätzen transparenter Elektroden (elektrische Leiter) auf, üblicherweise aus Indium-Zinn-Oxid. Der Orientierungsvorgang wird durch Aufbringen des organischen Polymers aus Lösung auf die beiden mit Indium-Zinn-Oxid beschichteten Substrate durchgeführt. Nach Entfernen der Lösungsmittel
25 und/oder Aushärten der Polymerschichten werden die Substratoberflächen üblicherweise mit Stoff in eine bestimmte Richtung gerieben oder poliert. Das Reiben bzw. Polieren dient der Herstellung einer einheitlichen optischen Richtung. Nach dem Polieren beider Substrate werden diese um 70 bis 360° zueinander verdreht, mit geeigneten Abstandshaltern und unter Verwendung von organischen Haftmitteln miteinander verbunden und mit den unterschiedlichsten Mischungen flüssigkristalliner Materialien gefüllt. In diesem Stadium des Herstellprozesses werden häufig Polarisationsfilme
35 auf die äußeren Substratoberflächen durch Laminieren aufgebracht.

Schließlich werden die elektrischen Verbindungen zu beiden Substraten hergestellt.

5 Filme aus Polyimiden sind die heute am häufigsten verwendeten Orientierungsfilme. Polyimidfilme dienen zur Kontrolle der Orientierung und des Neigungswinkels der Flüssigkristall-Moleküle in Flüssigkristallanzeigen. Diese sind sehr dünn, im allgemeinen beträgt ihre Dicke zwischen 100 und 2000 Å. Die Orientierung in eine einzige Richtung wird durch Polieren mit speziellen Textilmaterialien induziert. Der tatsächliche Neigungswinkel wird
10 als Funktion der Ordnung der Polymere auf der Oberfläche der resultierenden Oberflächenenergie, der Art des Textilmaterials, das zum Polieren der Oberfläche verwendet wird, und der Größe der beim Polieren aufgewendeten Arbeit bestimmt.

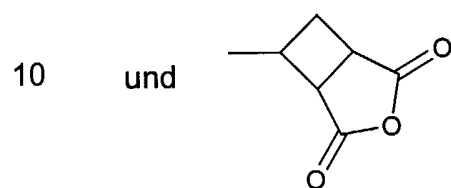
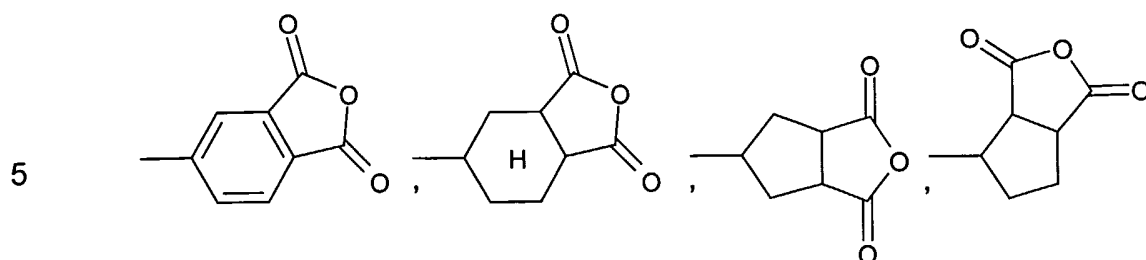
15 Aufgabe der Erfindung ist es, neue Polyimid-Materialien, die zur Herstellung von polymeren Orientierungsfilmen in Flüssigkristallanzeigen geeignet sind, bereitzustellen.

20 Gelöst wird die Aufgabe durch kettenförmige polycyclische Bisanhydride, enthaltend 2 bis 12 kettenständige Cyclen, ausgewählt aus 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen, Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoral-
25 kyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei die Cyclen durch Brücken-Gruppen, ausgewählt aus einer Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,



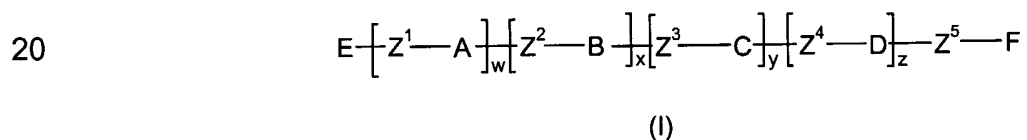
verknüpft sind mit der Maßgabe, daß mindestens eine Brücken-Gruppe $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCF}_2-$ ist, wobei die Polycyclen an beiden Kettenenden durch verschiedene Gruppen ausgewählt aus

35



15 terminiert sind.

Bevorzugte kettenförmige polycyclische Bisanhydride sind solche der allgemeinen Formel (I):

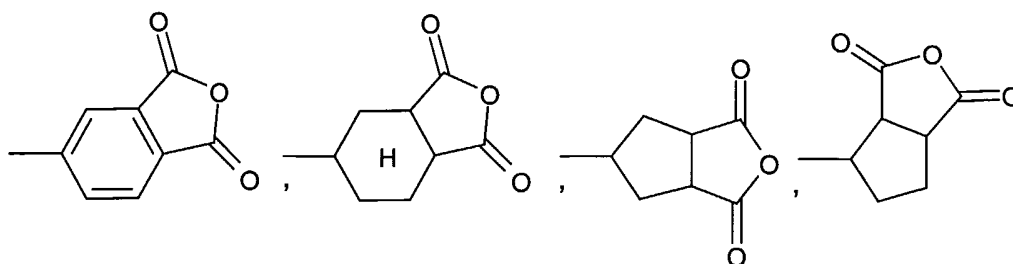


25 worin
A, B, C und D gleich oder verschieden sein können und 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen und 1,4-Cyclohexylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten,

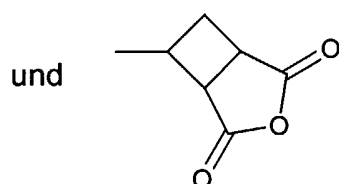
30 E und F gleich oder verschieden sein können und

- 4 -

5



10



bedeuten,

15

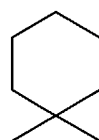
 Z^1, Z^2, Z^3, Z^4
und Z^5

20

gleich oder verschieden sein können und eine Einfach-
bindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$,
 $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,
 $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$,
 $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,



und



25

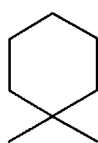
bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eine der
Gruppen Z^1 bis Z^5 $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCF}_2-$ ist, und

30

w, x, y und z unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Bevorzugte Gruppen Z sind eine Einfachbindung - $\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$,

35



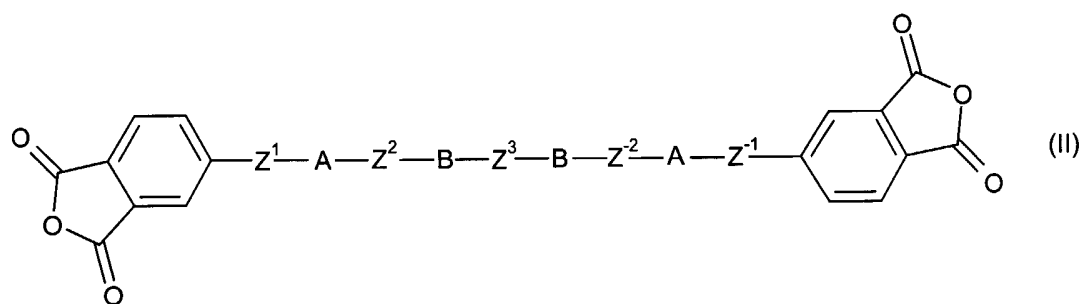
und



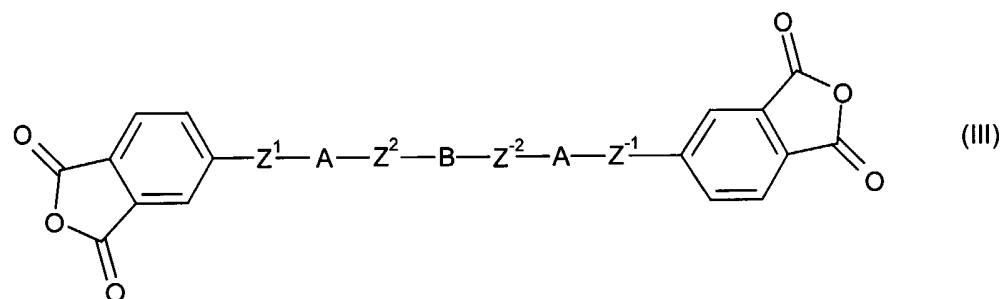
Besonders bevorzugte kettenförmige polycyclische Bisanhydride sind solche mit symmetrischem Aufbau der allgemeinen Formel (II) - (V):

5

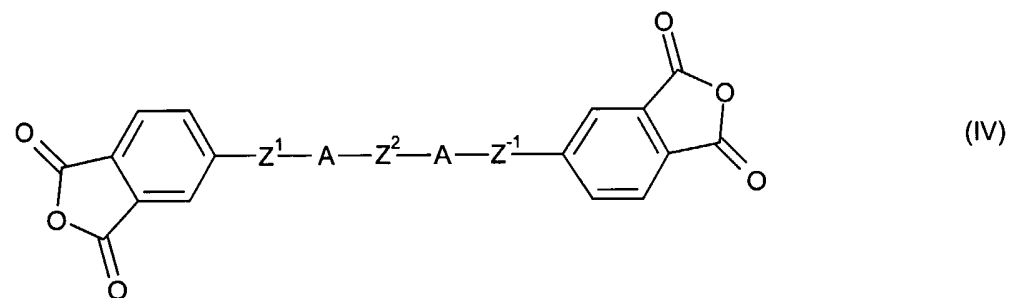
10



15

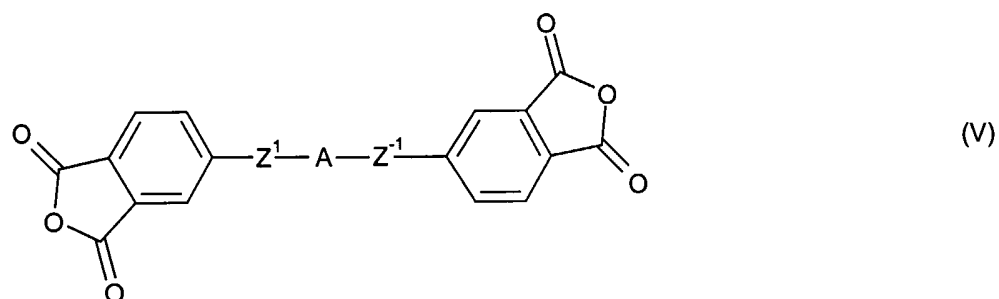


20



25

30



35

worin

A, B

wie obenstehend definiert sind,

$Z^1, Z^1, Z^2,$
 Z^2, Z^3

die Bedeutung von $Z^1 - Z^5$ wie obenstehend definiert haben
 mit der Maßgabe, daß

$Z^1 = -OCF_2-$ wenn $Z^1 = -CF_2O-$ und umgekehrt,

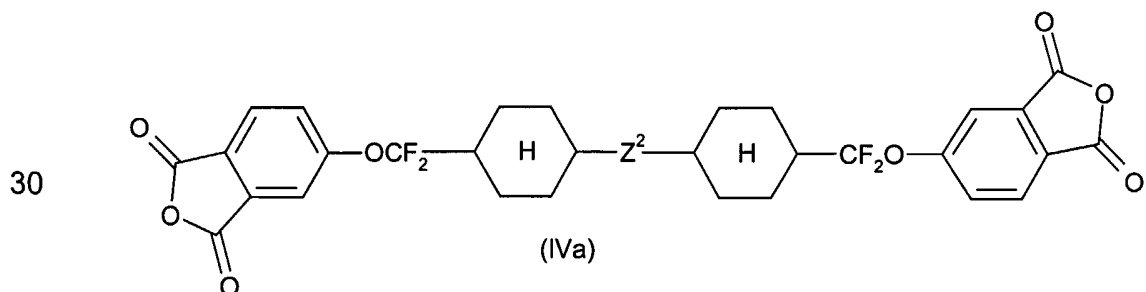
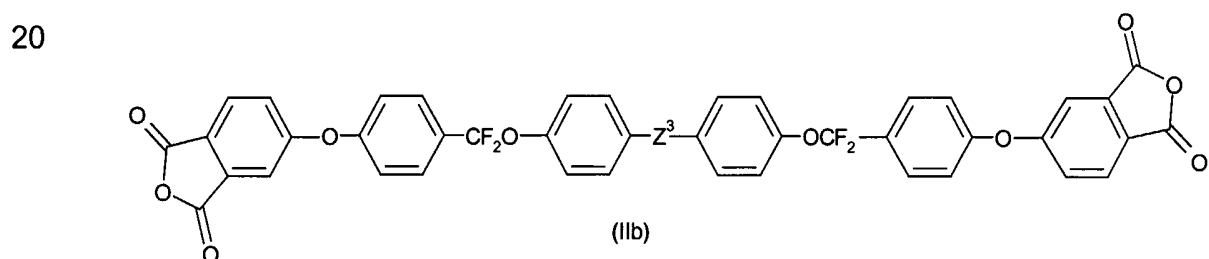
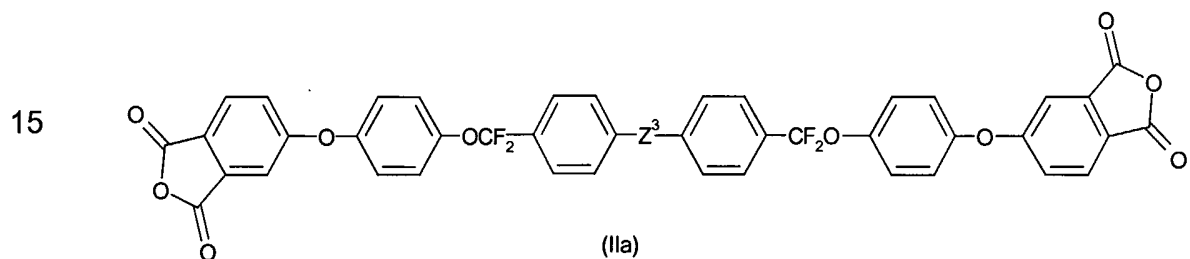
$Z^2 = -OCF_2-$ wenn $Z^2 = -CF_2O-$ und umgekehrt,

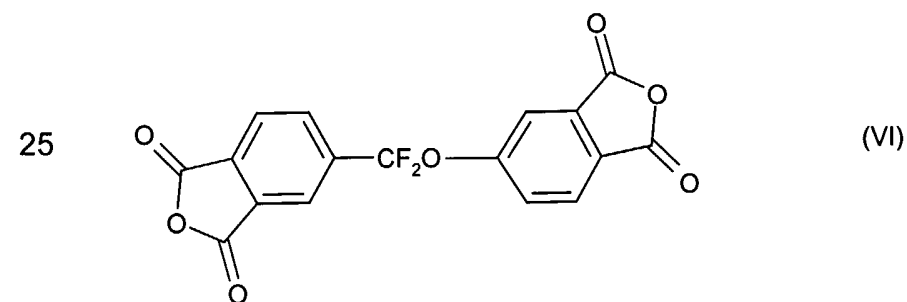
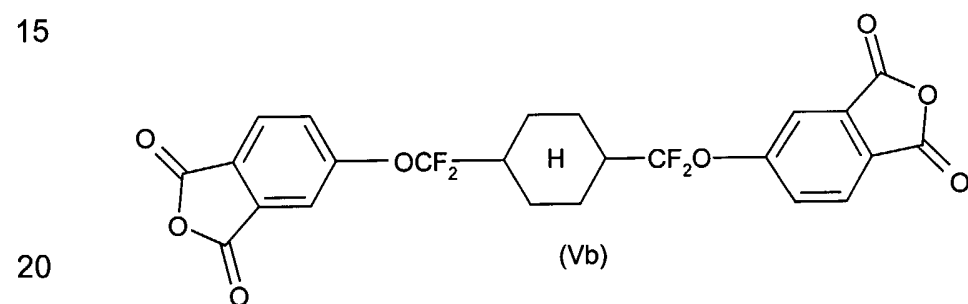
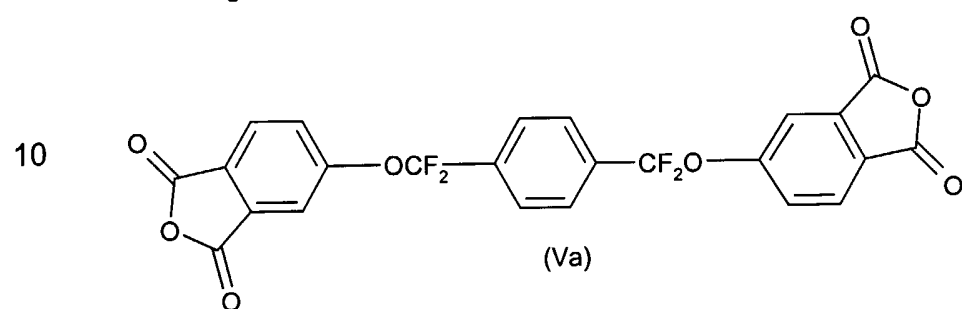
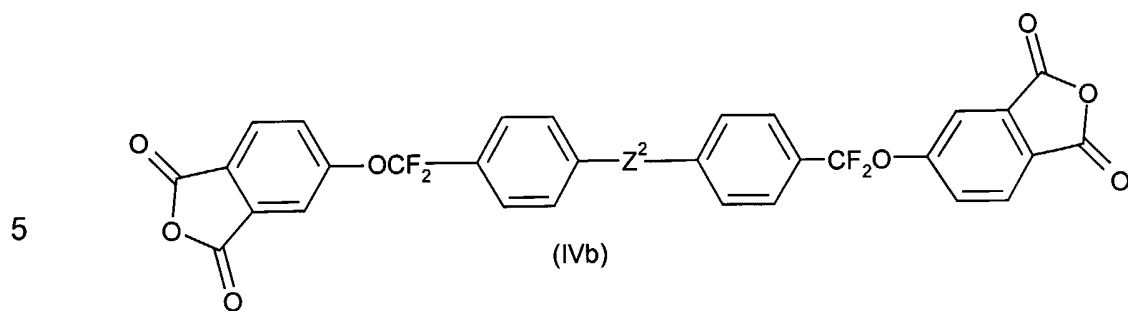
$Z^1 = -CH=CF-$ wenn $Z^1 = -CF=CH-$ und umgekehrt,

$Z^2 = -CH=CF-$ wenn $Z^2 = -CF=CH-$ und umgekehrt,

$Z^1 = Z^1$ und $Z^2 = Z^2$ in allen anderen Fällen ist.

Beispiele sind kettenförmige polycyclische Bisanhydride der Formeln (IIa) - (VI):





30 worin Z^2 , Z^3 wie obenstehend definiert sind.

Ganz besonders bevorzugt sind die Verbindungen (IIa) mit Z^3 = eine Einfachbindung, -O- oder -C(CF₃)₂-, Verbindungen (IIb) mit Z^3 = eine Einfachbindung, -O- oder -C(CF₃)₂- und Verbindungen (IVa) mit Z^2 = eine Einfachbindung, -CH₂CH₂- oder -CF₂CF₂-.

35

5 Zur Herstellung der -O-CF₂-Brücken eignen sich verschiedene Verfahren, wie sie nachstehend aufgeführt sind. Ansonsten werden die erfindungsgemäßen kettenförmigen polycyclischen Bisanhydride nach den an sich bekannten Methoden der präparativen organischen Chemie, wie in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart, DE, beschrieben, erhalten.

10 Nach einem Verfahren wird zunächst ein aromatisches Halogenid in eine Grignard-Verbindung oder in eine lithiierte Verbindung überführt und dann mit Schwefelkohlenstoff in die Dithiocarbonsäure überführt. Die Dithiocarbonsäure wird mit einem Phenol in Gegenwart eines Alkalimetallhydrids und Jod in einen Thioester überführt. Mit einem Fluorierungsmittel wird aus dem Thioester dann die gewünschte -O-CF₂-Brücke gebildet.

15 Nach einem anderen Verfahren wird zunächst ein Cyclohexanon mit Hexamethylphosphortriamid und Dibromdifluormethan umgesetzt, wobei ein Difluorhexylidenderivat erhalten wird. An dieses wird zunächst Brom addiert und dann durch Reaktion mit einem Phenolat unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff unter Ausbildung einer -CF₂-O-Brücke verethert.

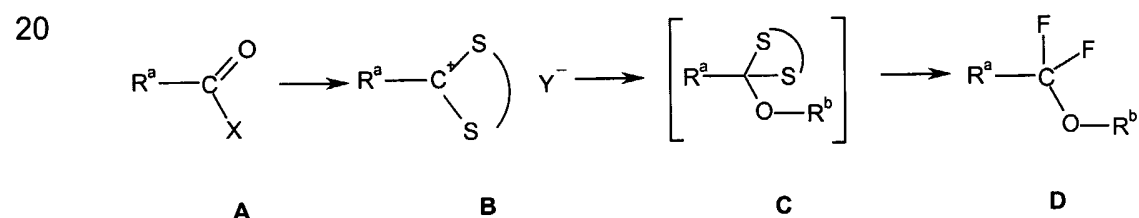
20 Nachteile dieser Verfahren sind, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten niedrig, die Ausbeuten unzufriedenstellend und die Aufarbeitung und Reinigung des Produkts aufwendig sind.

30 Gemäß einem bevorzugten Verfahren wird zunächst ein Bis(alkylthio)carbenium-Salz in Gegenwart einer Base mit einer mindestens eine Hydroxylgruppe aufweisenden Verbindung umgesetzt und anschließend, vorzugsweise in situ, mit einem Fluorierungsmittel und einem Oxidationsmittel zur Verbindung mit mindestens einer -CF₂-O-Brücke im Molekül oxidativ fluoriert.

35 Die Bis(alkylthio)carbenium-Salze lassen sich sehr einfach aus den entsprechenden Carbonsäuren oder aktivierten Carbonsäurederivaten herstellen. Geeignete Carbonsäurederivate sind beispielsweise Carbonsäure-

halogenide, Carbonsäurepseudohalogenide, Carbonsäuresulfonylate, welche geeignet substituiert sind, beispielsweise ein Trifluormethansulfonylat. Weiter können verwendet werden Carbonsäureanhydride und Alkyl- bzw. Phenylcarbonsäureester. Die Salze fallen in sauberer Form aus der Reaktionslösung aus und können ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt werden.

Das Bis(alkylthio)carbenium-Salz wird durch Reaktion mit der mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindung zunächst zum Dithioorthoester umgesetzt. Dieser Dithioorthoester wird im allgemeinen nicht isoliert, sondern sofort weiter umgesetzt. Dabei erfolgt die oxidative Fluorierung zur eine -CF₂-O-Gruppe enthaltenden Verbindung unter sehr milden, leicht basischen Bedingungen und ist daher im Gegensatz zu den konventionellen Methoden mit einer Vielzahl von ungeschützten funktionellen Gruppen, z.B. einer Nitrilgruppe, kompatibel. Als weiterer Vorteil ergibt sich, daß die Stereochemie der Reste, beispielsweise ein cis- oder trans-Cyclohexylenrest, bei der Reaktion erhalten bleibt. Die prinzipiellen Schritte sind in der folgenden Abbildung 1 zusammengefaßt.



25 **Abb. 1** Reaktionsschema zur Herstellung von Verbindungen mit einer CF₂O-Brücke.

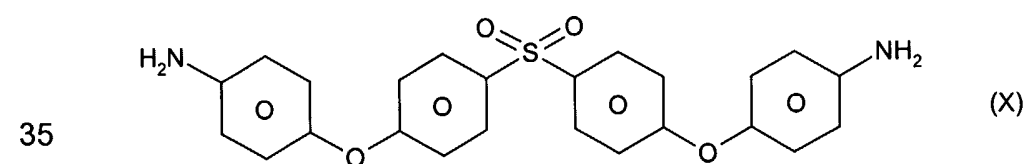
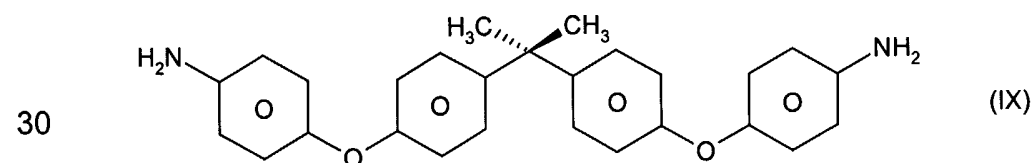
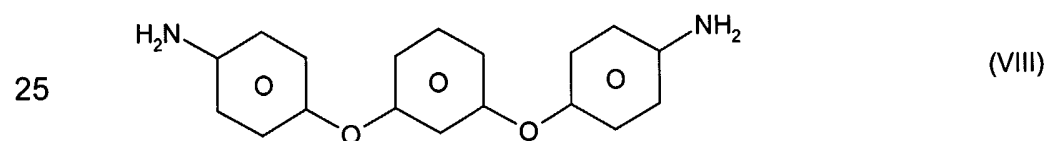
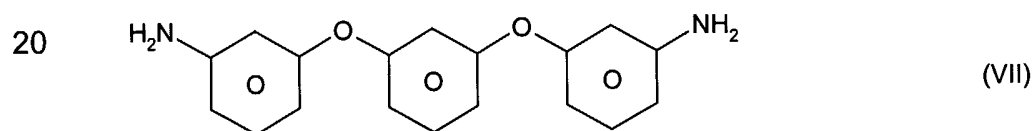
Das Carbonsäurederivat A, in dem X beispielsweise steht für -OH, Halogen, Pseudohalogen, substituiertes Sulfonat, ein Anhydrid, Alkoxy oder Phenoxy, wird mit einem Alkylthiol zum Bis(alkylthio)carbenium-Salz B umgesetzt. Bevorzugt werden Dithiole verwendet, die zur Ausbildung eines zyklischen Kations führen. Insbesondere geeignet sind daher Ethandithiol, Propandithiol oder 1,2-Benzoldithiol, die zur Ausbildung von Dithianylium- bzw. Dithiolanyliumsalzen führen. Dieses Salz B wird anschließend mit einer Hydroxyverbindung R^b-OH zum Orthoester C umgesetzt. Der Orthoester C wird im allgemeinen nicht isoliert, sondern direkt oxidativ zur

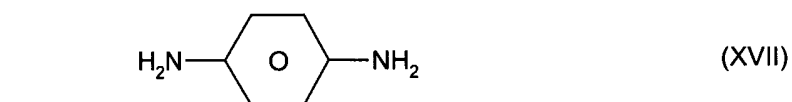
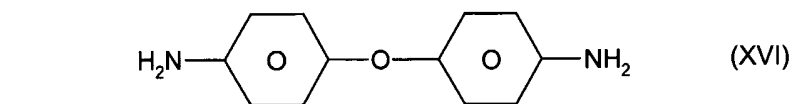
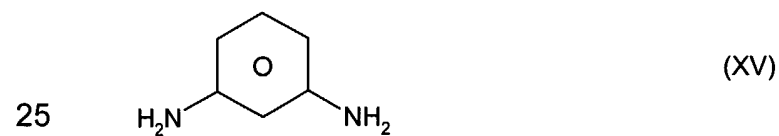
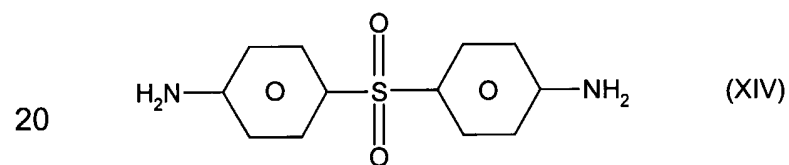
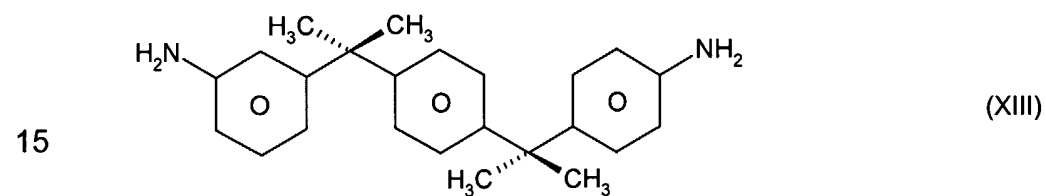
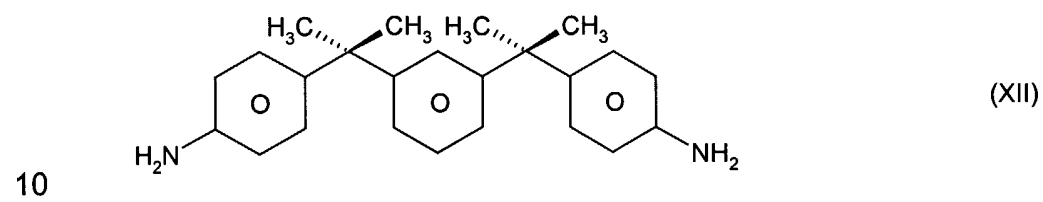
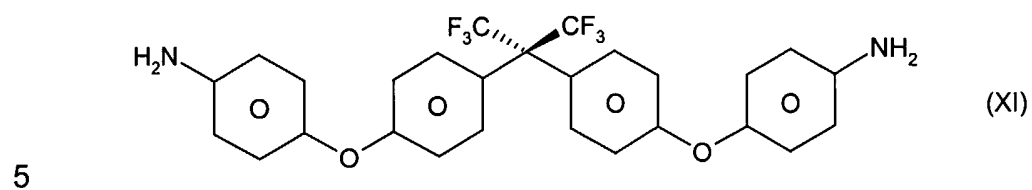
Verbindung D umgesetzt. Das Verfahren ist universell einsetzbar, so daß R^a und R^b an sich keinen Beschränkungen unterliegen. R^a und R^b können also unabhängig voneinander beispielsweise ein Alkyl-, ein Aryl-, ein Cycloalkyl oder ein Alkenylrest sein, wobei diese Reste wiederum beliebig substituiert sein können, beispielsweise durch Halogen, Pseudohalogen, Hydroxy- oder Carbonylgruppen.

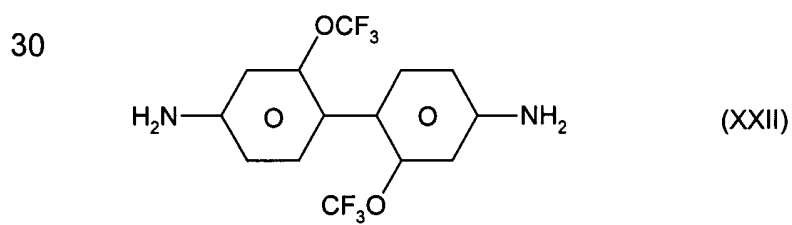
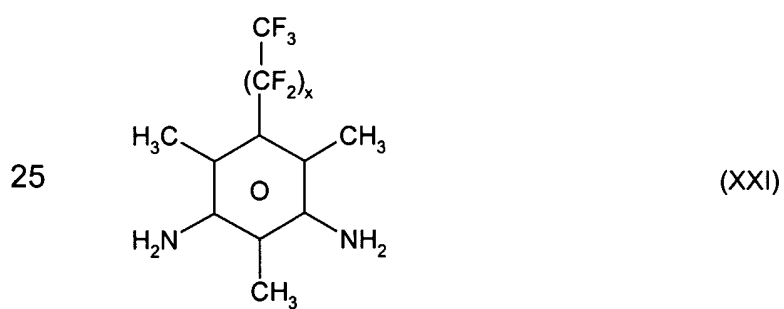
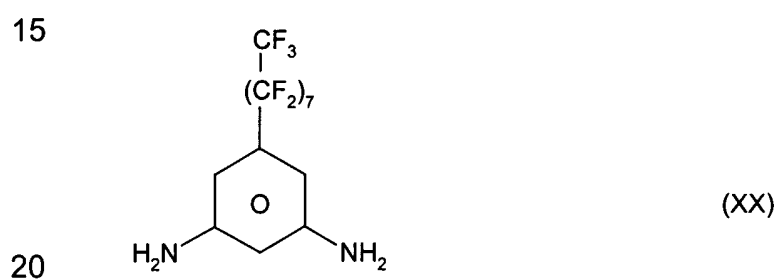
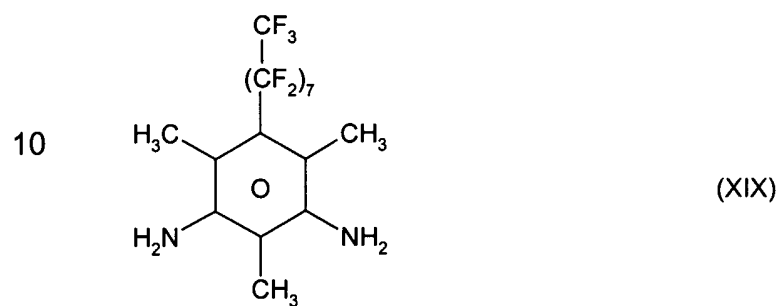
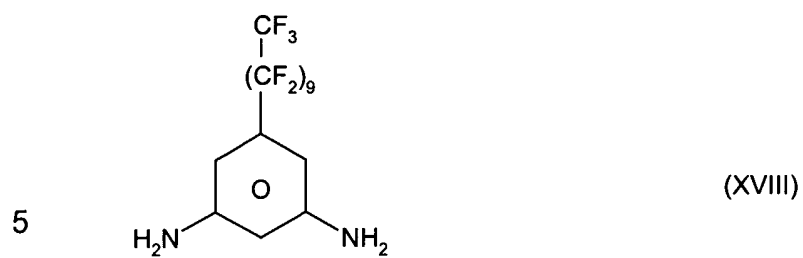
Vorteile des zuletzt beschriebenen Verfahrens sind, daß es mit zufriedenstellenden Reaktionsgeschwindigkeiten zu guten Ausbeuten führt. Zwischen- und Endprodukte sind auf einfache Weise zu reinigen.

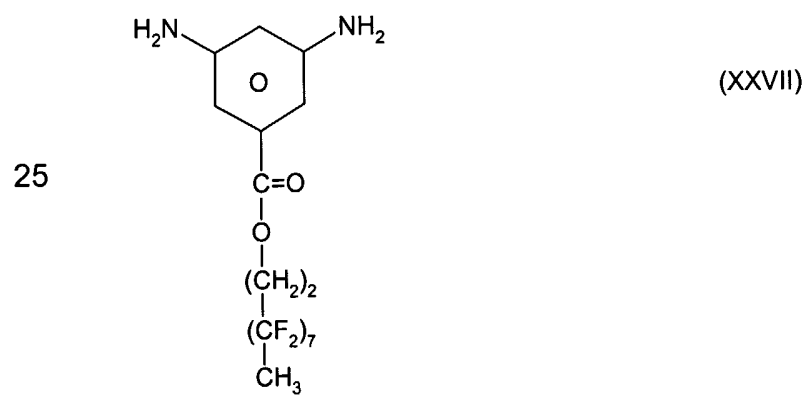
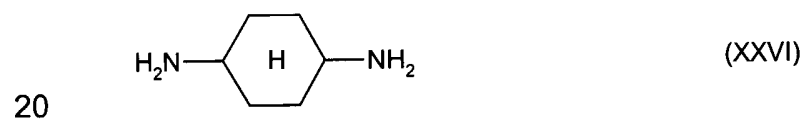
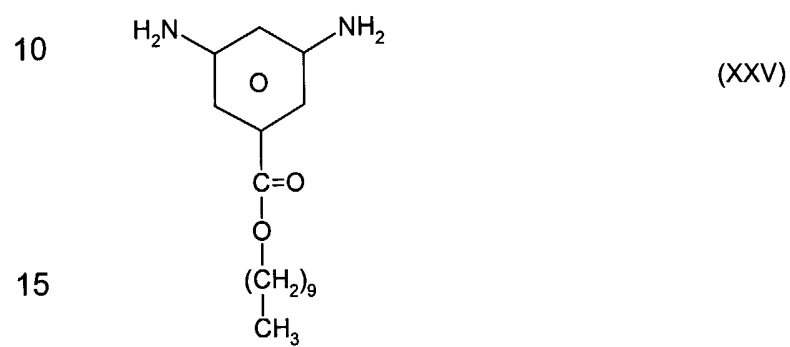
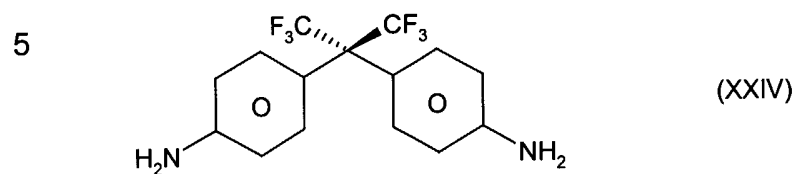
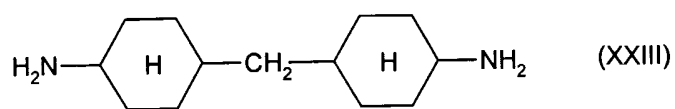
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Polyimide mit $-CF_2O-$ Gruppen, die durch Polykondensation von erfindungsgemäßen kettenförmigen polycyclischen Bisanhydriden und gegebenenfalls weiteren polycyclischen Bisanhydriden mit Diaminen erhältlich sind.

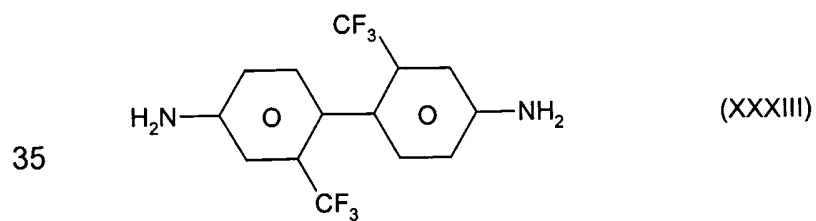
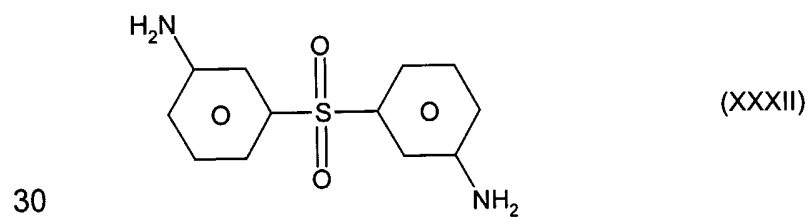
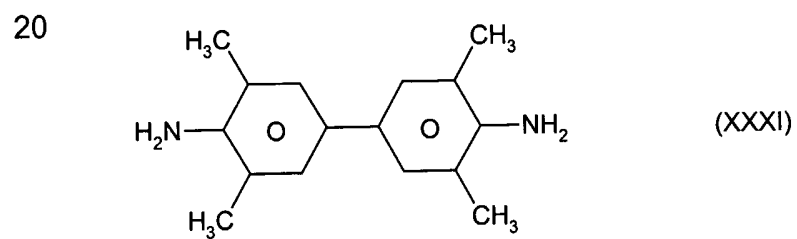
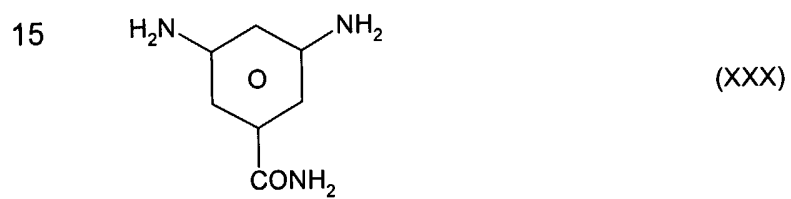
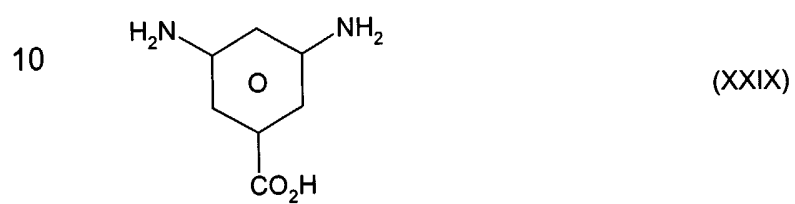
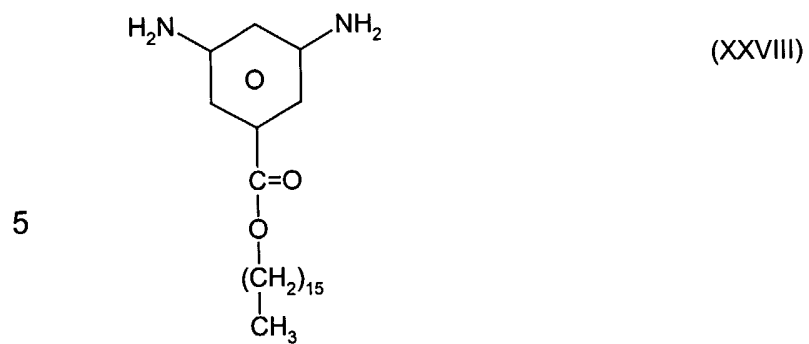
Geeignete Diamine sind die Diamine der nachfolgenden Formeln (VII) - (XXXVI):

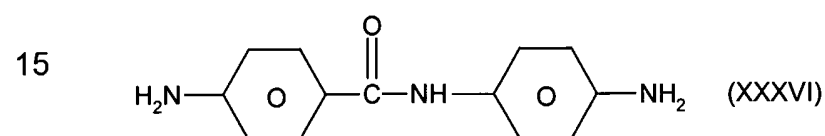
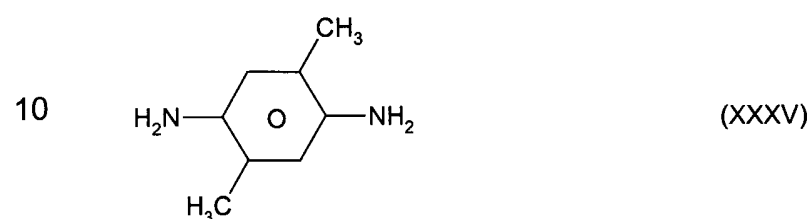
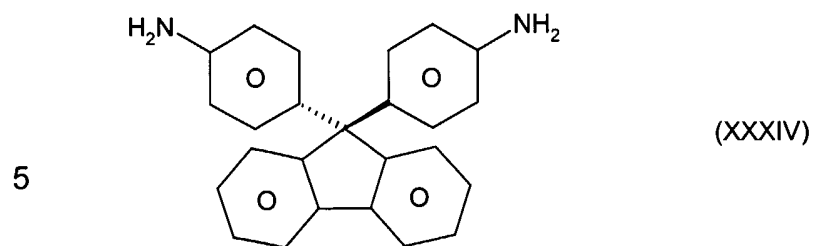






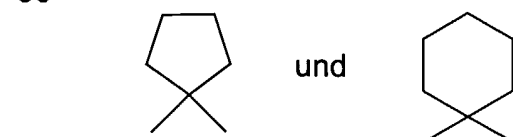






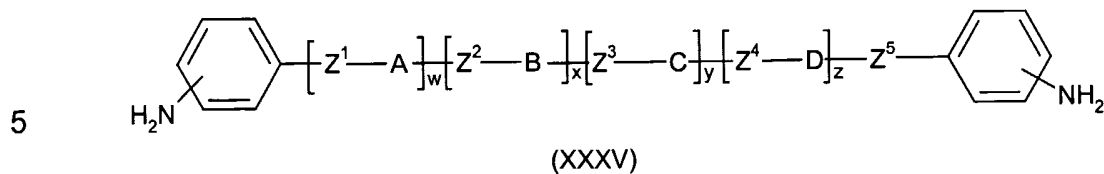
20 Bevorzugte Diamine sind kettenförmige polycyclischen Diamine, die an den Kettenenden durch -NH_2 terminiert sind.

25 Besonders bevorzugte Diamine enthalten 2 bis 12 kettenständige Cyclen, ausgewählt aus 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen und Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei die Cyclen durch Brückengruppen ausgewählt aus einer Einfachbindung, $\text{-CF}_2\text{O-}$, $\text{-OCF}_2\text{-}$, -O- , -S- , $\text{-SO}_2\text{-}$, -CO- , -NH- , $\text{-(CH}_2\text{)}_{1-10}\text{-}$, $\text{-(CF}_2\text{)}_{1-10}\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $\text{-CH(CCl}_3\text{)-}$, $\text{-CH(CF}_3\text{)-}$, $\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}$, $\text{-C(CF}_3\text{)}_2\text{-}$, $\text{-C}\equiv\text{C-}$, -CH=CH- , CF=CH- , -CH=CF- , -CF=CF- ,



35 verknüpft sind.

Spezielle Diamine weisen die allgemeine Formel (XXXV) auf:

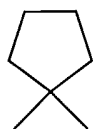


worin

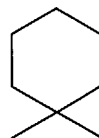
10 A, B, C und D gleich oder verschieden sein können und 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen und Cu-bylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten,

15 Z^1, Z^2, Z^3, Z^4 und Z^5 gleich oder verschieden sein können und eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,

20



und



25

bedeuten,

$-\text{NH}_2$

unabhängig voneinander in 3- oder 4-Position gebunden ist, und

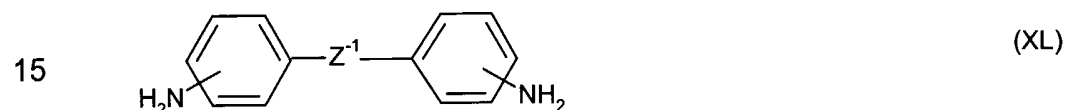
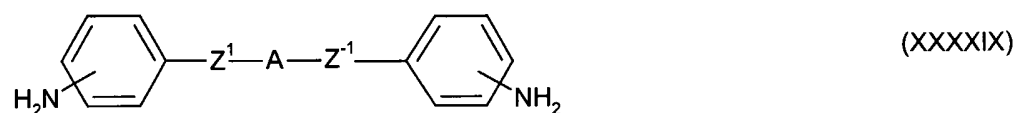
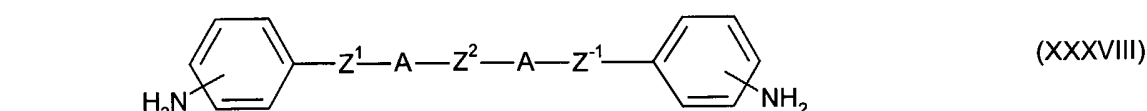
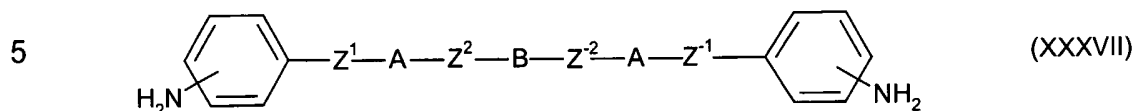
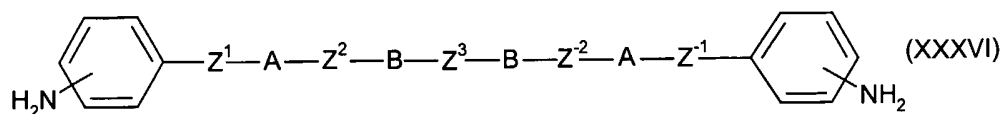
30

w, x, y und z

unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

Beispiele sind Diamine der allgemeinen Formeln (XXXVI) bis (XL)

35



worin

A, B wie obenstehend definiert sind,

20

$Z^1, Z^{-1}, Z^2,$
 Z^{-2}, Z^3

die Bedeutung von $Z^1 - Z^5$ wie obenstehend definiert haben mit der Maßgabe, daß

25

$Z^1 = -OCF_2-$ wenn $Z^1 = -CF_2O-$ und umgekehrt,

$Z^2 = -OCF_2-$ wenn $Z^2 = -CF_2O-$ und umgekehrt,

$Z^1 = -CH=CF-$ wenn $Z^1 = -CF=CH-$ und umgekehrt,

$Z^2 = -CH=CF-$ wenn $Z^2 = -CF=CH-$ und umgekehrt,

$Z^1 = Z^1$ und $Z^2 = Z^2$ in allen anderen Fällen ist,

30

$-NH_2$

an beiden Kettenenden übereinstimmend in 3- oder in 4-Position gebunden ist.

35

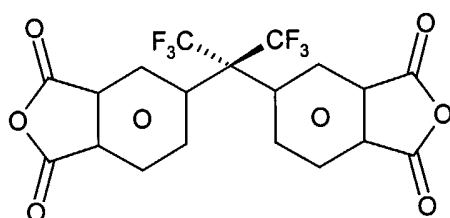
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Polyimide, die durch Polykondensation von erfindungsgemäßen kettenförmigen polycyclischen Bisanhydriden und/oder weiteren polycyclischen Bisanhydriden mit kettenförmigen polycyclischen Diaminen, die an den Kettenenden durch $-NH_2$

terminiert sind und mindestens eine Brückengruppe, ausgewählt aus -
CF₂O- oder -OCF₂-, aufweisen, erhältlich sind.

5 Die Diamine können analog den Diaminen der allgemeinen Formeln
(XXXVI) bis (XL) aufgebaut sein mit der zusätzlichen Maßgabe, daß min-
destens eine Brückengruppe in den Diaminen -CF₂O- oder -OCF₂- ist.

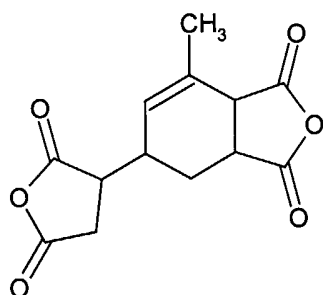
Geeignete weitere Bisanhydride sind die Verbindungen der Formeln (XLI)
bis (LVIII):

10



(XLI)

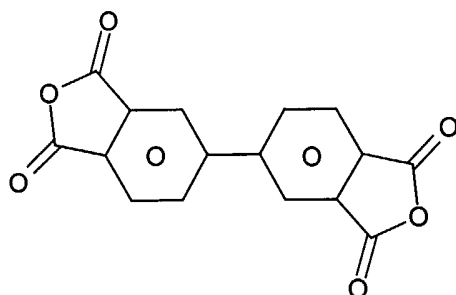
15



(XLII)

20

25

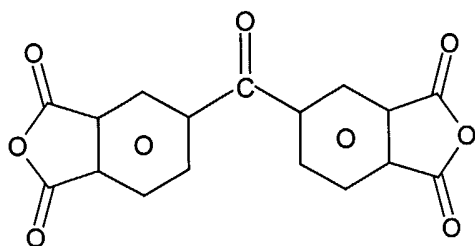


(XLIII)

30

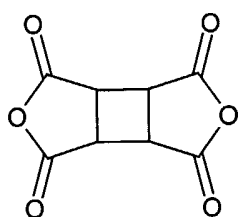
35

5



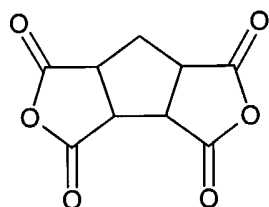
(XLIV)

10



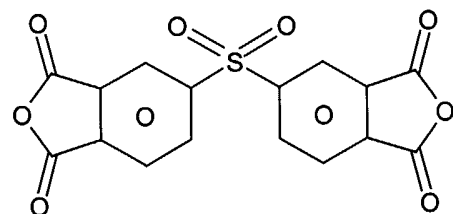
(XLV)

15



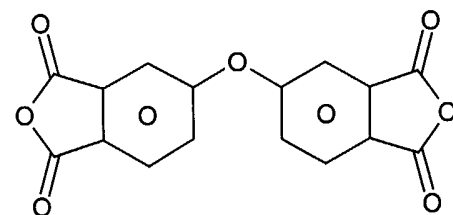
(XLVI)

20



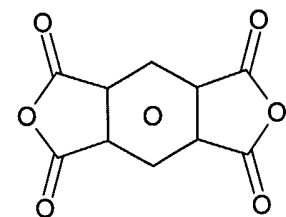
(XLVII)

25



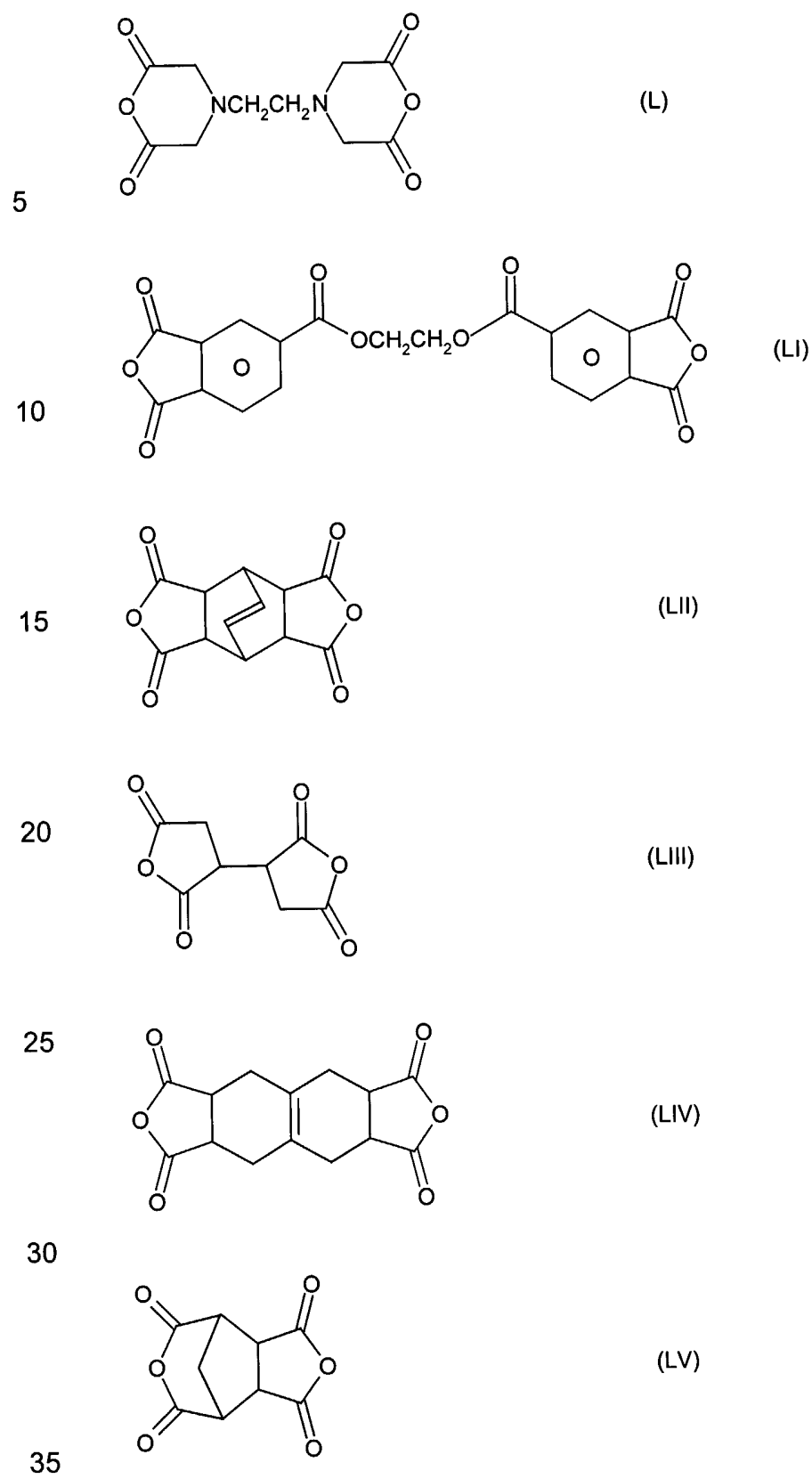
(XLVIII)

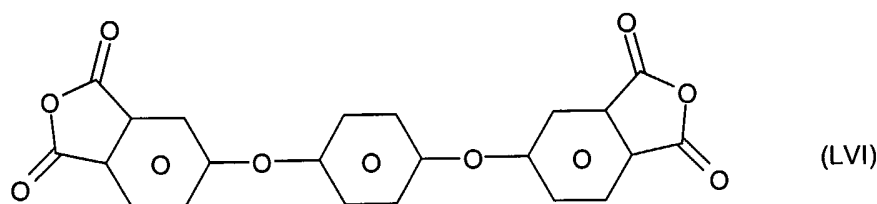
30



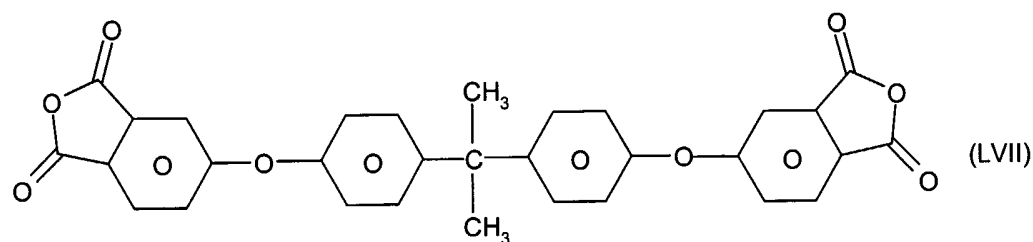
(XLIX)

35

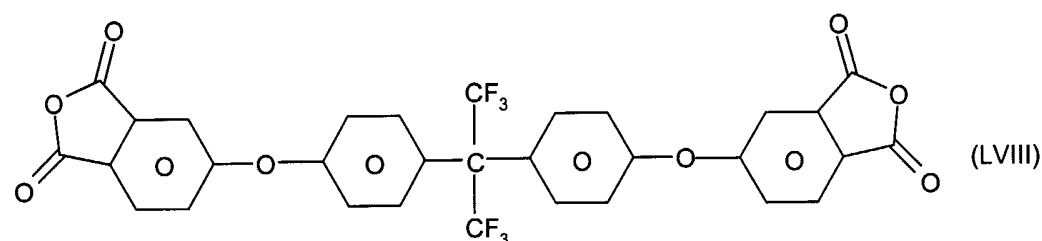




5



10



15

20

25

Die genannten Monomere zeichnen sich trotz ihres vergleichsweise hohen Molekulargewichts durch eine sehr gute Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln aus. Durch die Größe der repetitiven Einheiten wird die relative Anzahl der Verknüfungspositionen (Imidbindungen) erniedrigt. Diese Verknüfungspositionen können zur Bindung ionischer Verunreinigungen an das Polymer beitragen und so die Verwendbarkeit des Polymers als Bestandteil elektronischer Bauteile beeinträchtigen, beispielsweise durch Verringerung des elektrischen Widerstands. Die Reduktion der Anzahl der Verknüfungspositionen bezogen auf das Molekulargewicht stellt also einen entscheidenden Vorteil dar.

30

35

Vorteile der erfindungsgemäßen Polyimide sind ferner ihre hohe thermische, photochemische und chemische Stabilität, ihre hohe Lipophilie, ihr hoher elektrischer Widerstand sowie ihre geringe Affinität zu ionischen Verunreinigungen. Diese Eigenschaften bieten insbesondere Vorteile beim Einsatz der Polyimide in elektronischen Bauteilen, beispielsweise als Orientierungsmaterial in LCDs oder organischen Leuchtdioden (OLEDs) oder als Isolationsmaterial für elektronische Schaltkreise.

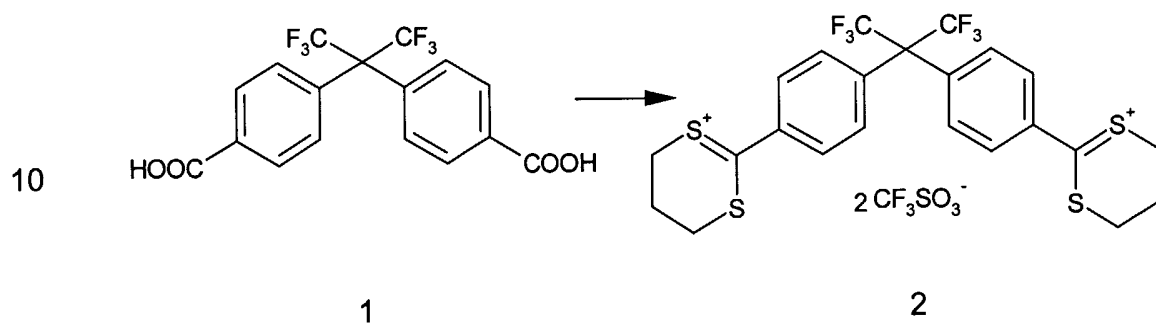
Der Polyimid-Orientierungsfilm kann durch Lösungspolymerisation von im wesentlichen äquimolaren Mengen des Bisanhydrid und des Diamins, vorzugsweise bei Raumtemperatur bis 50°C beispielsweise in N-Methylpyrrolidon oder N,N-Dimethylacetamid als Lösungsmittel hergestellt werden. In der erhaltene Polyamidsäure-Lösung kann anschließend durch chemische Imidierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin bei 50°C oder durch thermische Imidierung durch Erhitzen auf 70 bis 250°C das Imid gebildet werden. Das erhaltene Polyimid kann anschließend gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet werden. Das Polyimid kann anschließend in γ -Butyrolacton als Lösungsmittel gelöst und durch Spin-Coating auf eine mit Indium-Zinn-Oxid beschichtete Glasplatte aufgebracht und bei einer Temperatur von beispielsweise 150°C bis 220°C während eines Zeitraums von im allgemeinen einer Minute bis zwei Stunden imidisiert und getrocknet werden. Die so erhaltene Polyimid-Beschichtung kann anschließend in an sich bekannter Weise poliert werden, um den die Orientierung kontrollierenden Film zu erhalten. Eine Übersicht über herkömmliche Techniken zur Einstellung der Orientierung findet sich beispielsweise bei I. Sage in Thermotropic Liquid Chrystals, herausgegeben von G. W. Gray, John Wiley & Sons, 1987, Seiten 75 bis 77 und bei J. M. Geary et al., Journal of Applied Physics, Vol. 62 (10), 1987, Seiten 4100 - 4108.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

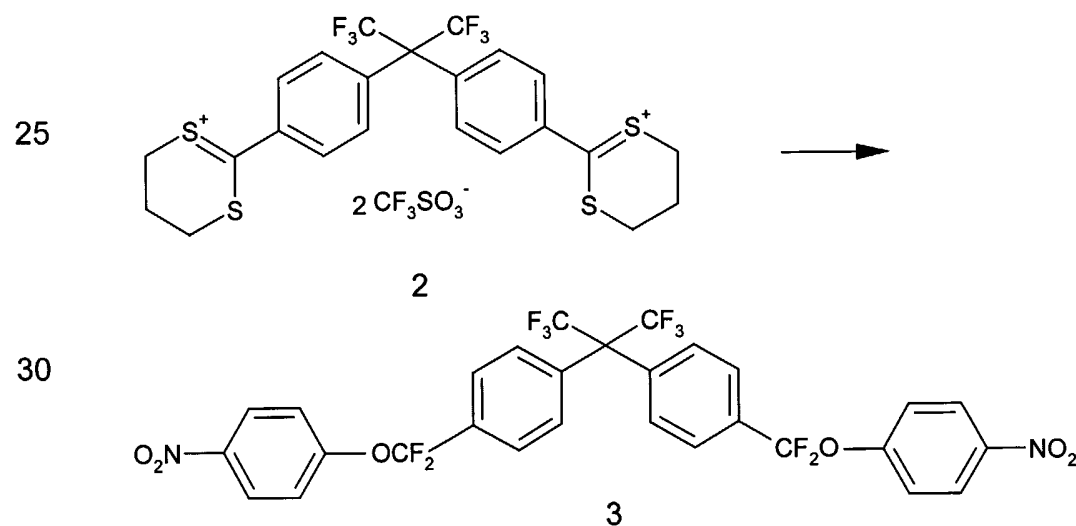
Herstellung der Monomere

5 Beispiel 1

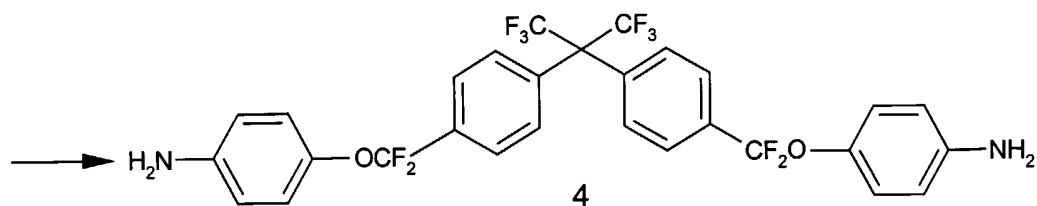


15 2: Eine Mischung von 0,2 mol **1**, 0,48 mol 1,3-Propandithiol und 0,6 mol Trifluormethansulfonsäure wird 1 h auf 120°C erwärmt. Man läßt die Mischung auf 80°C abkühlen, verdünnt mit 300 ml Acetonitril und verdünnt anschließend mit 2 l Dibutylether. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird das ausgefallene Produkt **2** abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 92 %



- 24 -

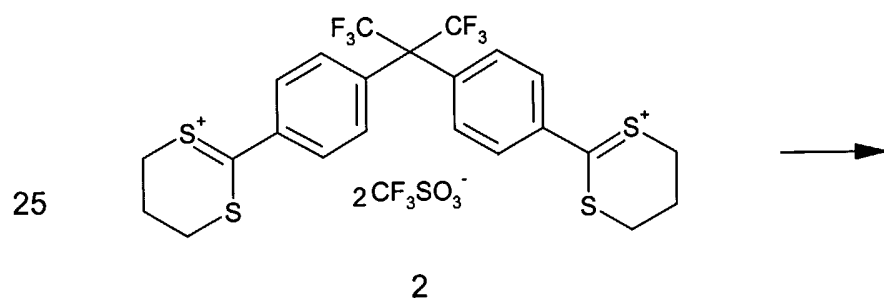


5

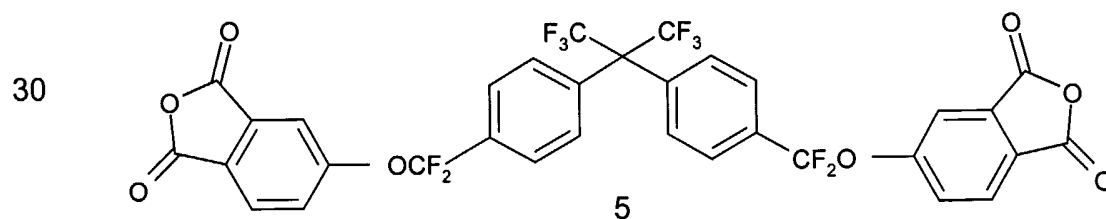
Kupplung mit p-Nitrophenol zu **3** und weitere Umsetzung zu **4**: 0,1 mol **2** wird in 500 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78°C gekühlt. Man tropft bei derselben Temperatur eine Mischung aus 0,4 mol p-Nitrophenol und 0,4 mol NEt_3 , verdünnt mit 300 ml CH_2Cl_2 zu, gefolgt von 1 mol $\text{NEt}_3\cdot 3\text{HF}$. Danach wird 1 mol Br_2 langsam unter Konstanthaltung der Temperatur zugetropft. Man läßt auf RT kommen und arbeitet wässrig auf. Das Reaktionsprodukt wird mit einem geeigneten Laufmittel chromatographiert und anschließend aus MTB-Ether umkristallisiert (Fp. = $158 - 159^\circ\text{C}$). Die Nitroverbindung wird in Gegenwart von Lindlar-Katalysator in THF zum Diamin hydriert. Zur Aufreinigung wird das Produkt **4** aus Pentan kristallisiert (Fp. = 120°C). Ausbeute: 47 %

Beispiel 2

20



25



30

35

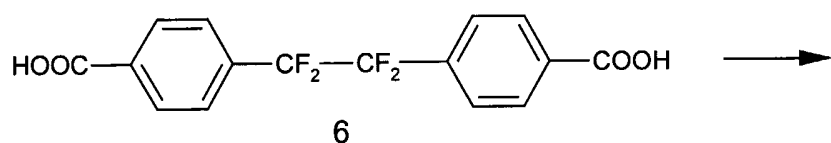
5: Die Synthese erfolgt analog zu **3**, wobei an Stelle von p-Nitrophenol 4-Hydroxyphthalsäureanhydrid eingesetzt wird.

Ausbeute: 62 %

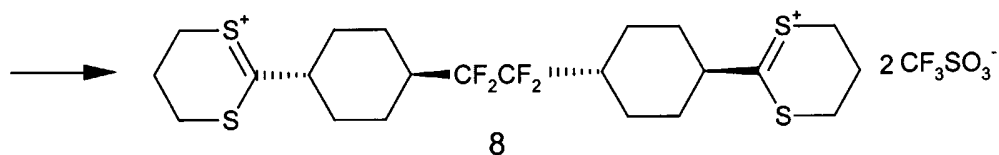
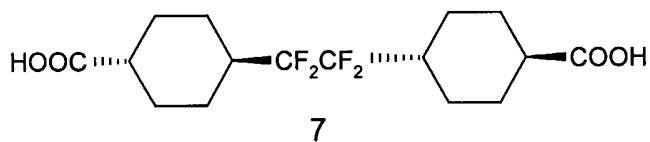
5

Beispiel 3

10



15



20

7: 0,3 mol **6** werden in 1 l Ethanol gelöst und in Gegenwart von 10 g 5 Gew.-% Rh auf C bei 50°C und 50 bar Druck hydriert. Nach Abtrennen bei Katalysators wird das Rohprodukt wiederholt aus Aceton umkristallisiert, um die reine trans/trans-Dicarbonsäure **7** in 22 %iger Ausbeute zu erhalten.

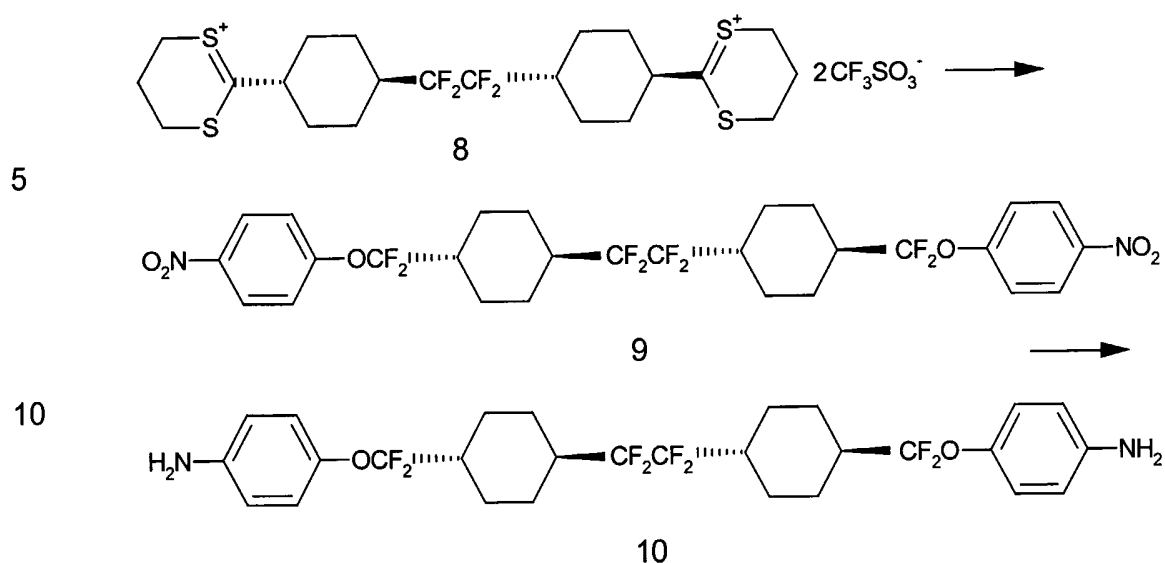
25

30

8: Eine Mischung von 0,2 mol **7**, 0,48 mol 1,3-Propandithiol und 0,6 mol Trifluormethansulfonsäure wird 1 h auf 120°C erwärmt. Man läßt die Mischung auf 80°C abkühlen, verdünnt mit 300 ml Acetonitril und verdünnt anschließend mit 2 l Dibutylether. Nach dem Abkühlen auf 0°C wird das ausgefallene Produkt **8** abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 87 %

35

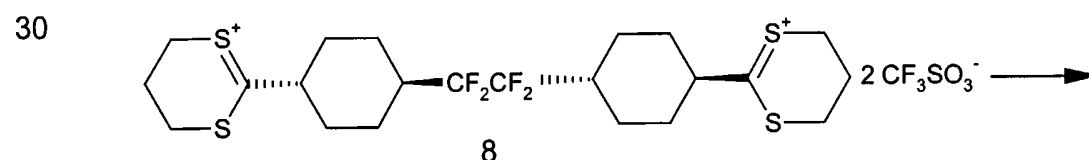


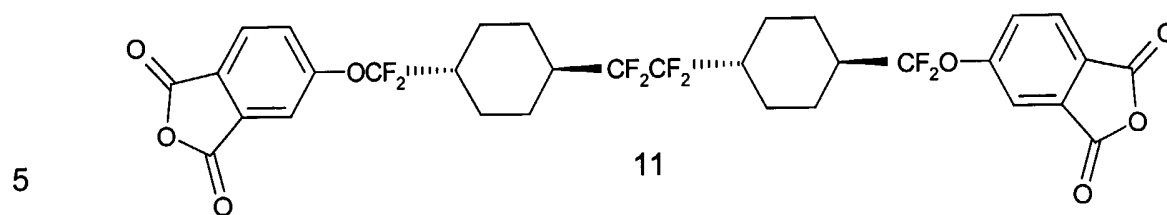
15 Kupplung mit p-Nitrophenol zu **9** und weitere Umsetzung zu **10**: 0,1 mol **8** wird in 500 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf -78°C gekühlt. Man tropft bei derselben Temperatur eine Mischung aus 0,4 mol Phenol und 0,4 mol NEt₃, verdünnt mit 300 ml CH₂Cl₂ zu, gefolgt von 1 mol NEt₃ 3HF. Danach wird 1 mol Br₂ langsam unter Konstanthaltung der Temperatur zugetropft. Man

20 läßt auf RT kommen und arbeitet wässrig auf. Das Reaktionsprodukt wird mit einem geeigneten Laufmittel chromatographiert und anschließend umkristallisiert. Die Nitroverbindung wird in Gegenwart von Lindlar-Katalysator in THF zum Diamin hydriert. Zur Aufreinigung wird das Produkt kristallisiert.

25 Ausbeuten: 42 %

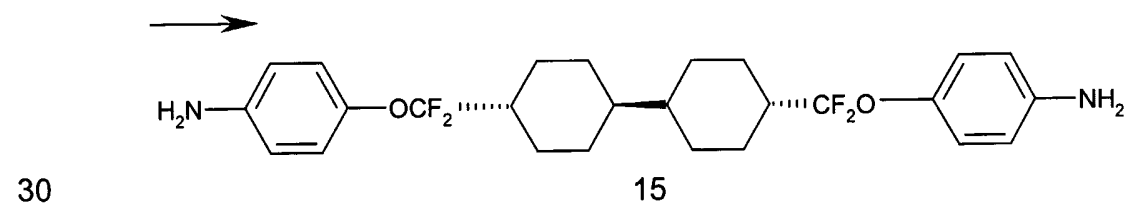
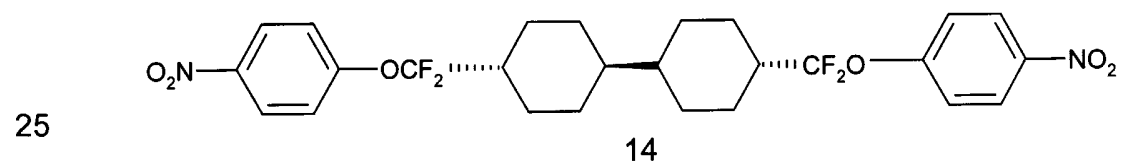
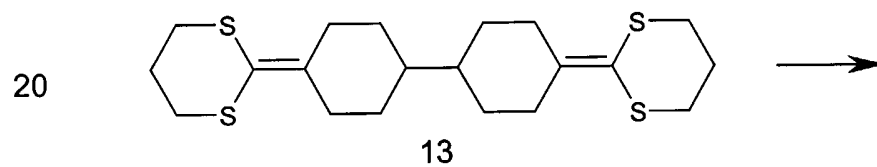
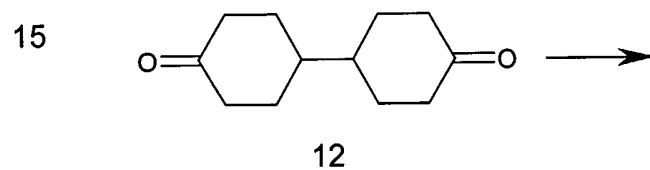
Beispiel 4





10 **11:** Die Synthese erfolgt analog zu der Synthese von **9**, wobei an Stelle von p-Nitrophenol p-Benzaldehyd eingesetzt wird.
Ausbeute: 58 %

Beispiel 5



- 13:** 51,97 mmol 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian werden in 250 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung werden bei -70°C 31,707 ml einer 15 gew.-%igen Lösung von Butyllithium (51,97 mmol) zugetropft. Man läßt innerhalb von 4 h allmählich auf 0°C erwärmen, kühlt erneut auf -70°C ab und läßt 23,708 mmol des Diketons **12** in 50 ml THF zutropfen, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird die Kühlung entfernt und man läßt über Nacht rühren. Anschließend gibt man den Ansatz auf 400 ml Eiswasser und extrahiert 5 mal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das leicht gelbe Rohprodukt aus Dichlormethan umkristallisiert. Man erhält farblose Blättchen des Produktes **13**. Die Mutterlauge der Kristallisation wird eingengt und der Rückstand erneut aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 77,3 %
- 14:** 17,383 mmol **13** werden in 100 ml Dichlormethan suspendiert und zu dieser Suspension werden unter Eiskühlung 34,774 mmol Trifluormethansulfonsäure zugetropft. Anschließend läßt man die klare gelbe Lösung 1 h bei Raumtemperatur rühren. Dann wird der Ansatz auf -70°C abgekühlt und eine Lösung von 52,153 mmol 4-Nitrophenol und 62,576 mmol Triethylamin in 20 ml Dichlormethan tropfenweise hinzugegeben. Nach 1 h werden langsam 151,976 mmol Triethylamin-trishydrofluorid und anschließend portionsweise innerhalb von 30 min eine Suspension von 173,833 mmol DBH in 70 ml Dichlormethan hinzugegeben. Man läßt 60 min rühren, läßt anschließend den Ansatz auf -20°C erwärmen und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 500 ml 1 M Natronlauge und 50 ml Natriumhydrogensulfidlösung. Der pH-Wert wird mit 32 gew.-%iger Natronlauge auf 7 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan/n-Heptan 1 : 1 über Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wird aus Dichlormethan/n-Hexan umkristalli-

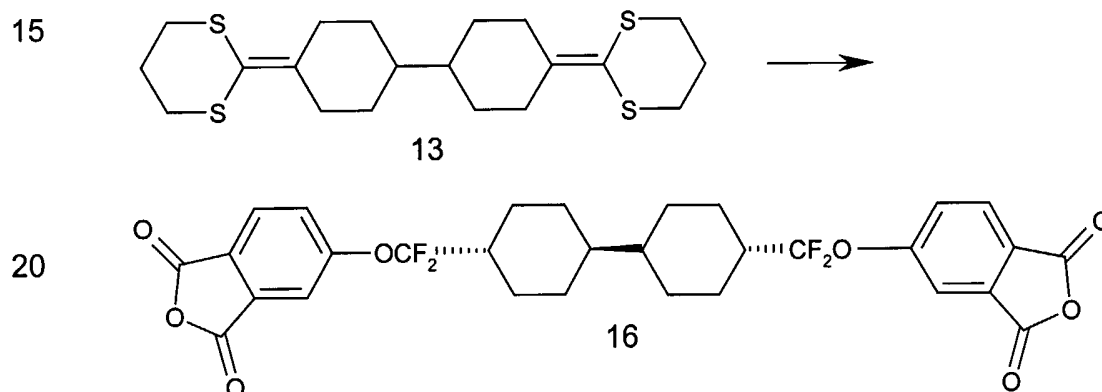
siert. Man erhält schwach gelbe Kristalle des trans, trans-Produktes **14** mit einem Schmelzpunkt von 164°C.

Ausbeute: 57,2 %

- 5 **15:** Die Nitroverbindung **14** wird in Gegenwart von Lindlar-Katalysator in THF zum Diamin **15** hydriert. Die nach der Hydrierung erhaltene Lösung wird über Kieselgel filtriert. Es wird mit MTB-Ether nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus Essigsäure umkristallisiert.

10 Ausbeute: 36,3 %

Beispiel 6



- 25 **16:** 17,383 mmol **13** werden in 100 ml Dichlormethan suspendiert und es werden unter Eiskühlung 34,774 mmol Trifluormethansulfonsäure zu-
- 30 tropfen gelassen. Anschließend läßt man die klare gelbe Lösung 1 h bei Raumtemperatur rühren. Dann wird der Ansatz auf -70°C abgekühlt und eine Lösung von 52,149 mmol 5-Hydroxyphthalsäureanhydrid und 62,576 mmol Triethylamin in 40 ml Dichlormethan tropfen-
- 35 weise hinzugegeben. Nach 1 h werden langsam 151,976 mmol Triethylamin-trishydrofluorid und anschließend portionsweise innerhalb von 30 min eine Suspension von 173,833 mmol DBH in 70 ml Dichlormethan hinzugegeben. Nach 60 min Rühren läßt man den Ansatz auf -20°C erwärmen und gibt die orangefarbene Suspension vorsichtig auf eine eiskalte Mischung aus 500 ml 1 M Natronlauge und 50 ml

Natriumhydrogensulfidlösung. Der pH-Wert wird mit 32 gew.-%iger Natronlauge auf 7 eingestellt, die wässrige Phase abgetrennt und dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan/n-Heptan 1 : 1 zunächst über Kieselgel filtriert und anschließend chromatographiert ($R_f = 0,11$). Man erhält ein schwach gelbes Öl. Aus Toluol/n-Pentan kristallisieren farblose, watteartige Nadeln.

Ausbeute: 60,5 %.

Herstellung der Polyimide

Beispiel 7

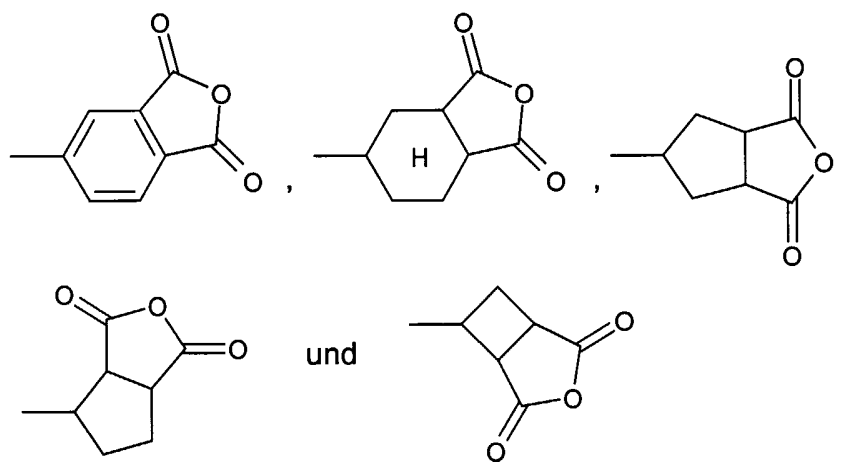
Das Anhydrid **5** und das Diamin **4** werden in NMP gelöst und unter Stickstoff 22 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 6 h auf 100°C erhitzt und das Polymer durch Zugabe von 50 %igem wässrigem Ethanol ausgefällt. Das Rohprodukt wird einmal aus 20 ml und einmal aus 30 ml NMP durch Zugabe von 50%igem wässrigem Ethanol umgefällt.

Patentansprüche

1. Kettenförmige polycyclische Bisanhydride, enthaltend 2 bis 12 kettenständige Cyclen, ausgewählt aus 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen, Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, wobei die Cyclen durch Brücken-Gruppen, ausgewählt aus einer Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,

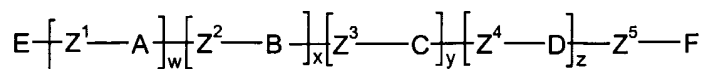


verknüpft sind mit der Maßgabe, daß mindestens eine Brücken-Gruppe $-\text{CF}_2\text{O}-$ oder $-\text{OCF}_2-$ ist, wobei die Polycyclen an beiden Kettenenden durch verschiedene Gruppen ausgewählt aus



terminiert sind.

2. Kettenförmige polycyclische Bisanhydride nach Anspruch 1 mit der allgemeinen Formel (I)



(I)

5

worin

A, B, C und D

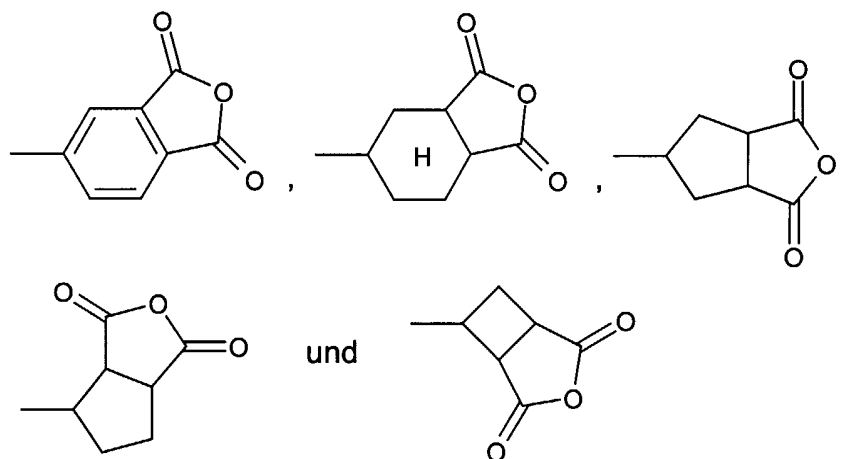
gleich oder verschieden sein können und 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen und 1,4-Cyclohexylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten,

10

E und F

gleich oder verschieden sein können und

15



20

25

bedeuten,

 Z^1, Z^2, Z^3, Z^4
und Z^5

30

gleich oder verschieden sein können und eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,

35

- 33 -



5

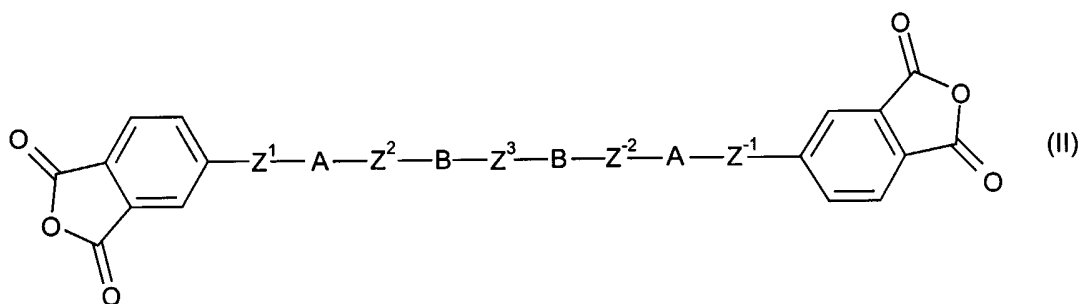
bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen Z^1 bis Z^5 -CF₂O- oder -OCF₂- ist, und

w, x, y und z unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

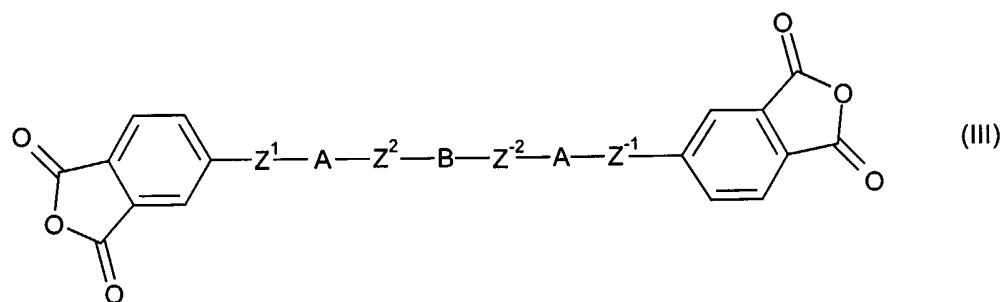
10

3. Kettenförmige polycyclische Bisanhydride nach Anspruch 2, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) - (V)

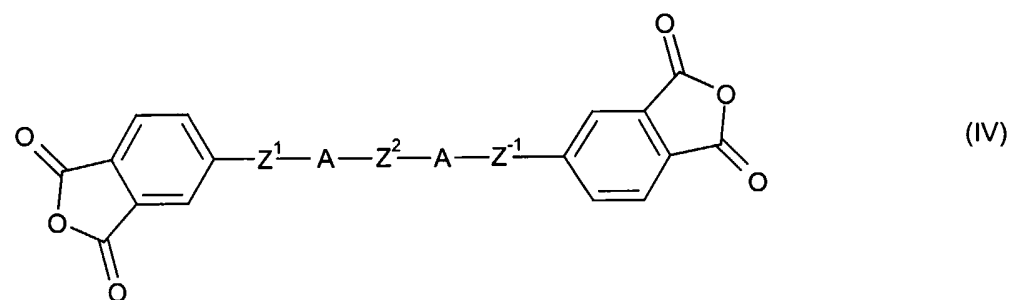
15



20

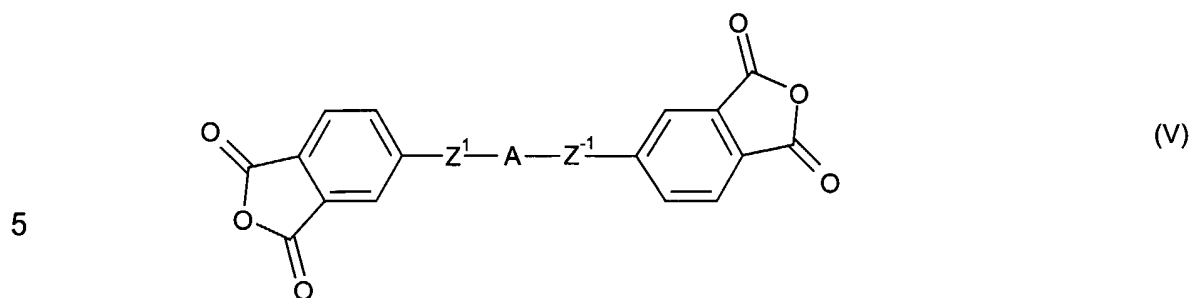


25



30

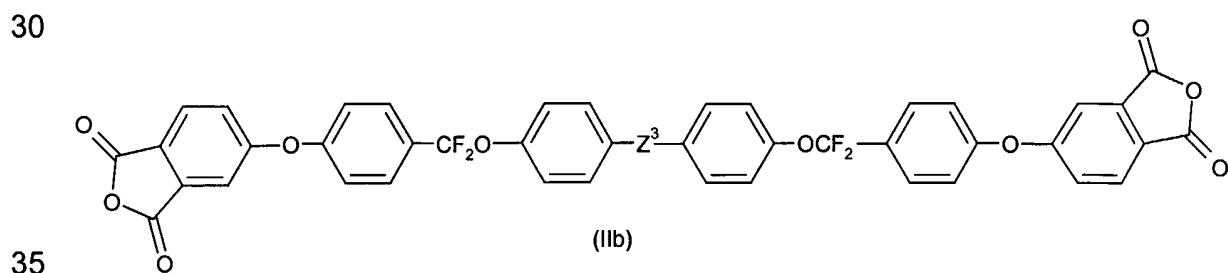
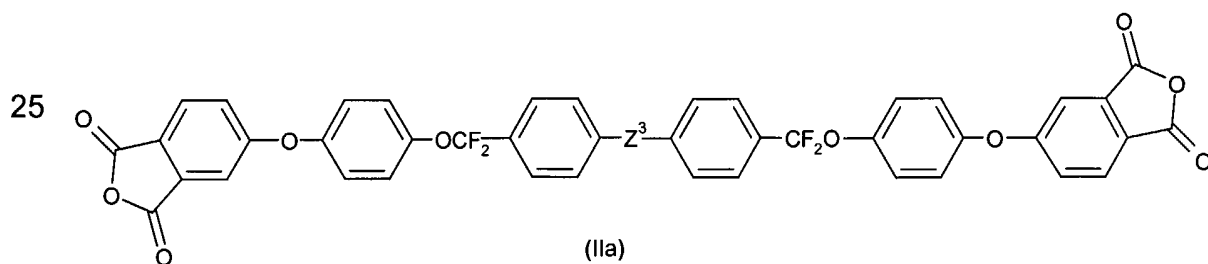
35



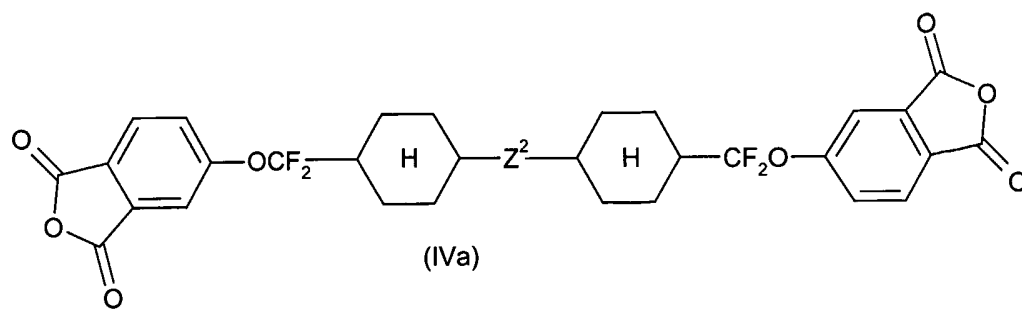
10 worin
A, B wie in Anspruch 2 definiert sind,

15 $Z^1, Z^1, Z^2,$
 Z^{-2}, Z^3 die Bedeutung von $Z^1 - Z^5$ wie in Anspruch 2 definiert
haben mit der Maßgabe, daß
 $Z^1 = -OCF_2-$ wenn $Z^1 = -CF_2O-$ und umgekehrt,
 $Z^2 = -OCF_2-$ wenn $Z^2 = -CF_2O-$ und umgekehrt,
 $Z^1 = -CH=CF-$ wenn $Z^1 = -CF=CH-$ und umgekehrt,
 $Z^2 = -CH=CF-$ wenn $Z^2 = -CF=CH-$ und umgekehrt,
 $Z^1 = Z^1$ und $Z^2 = Z^2$ in allen anderen Fällen ist.

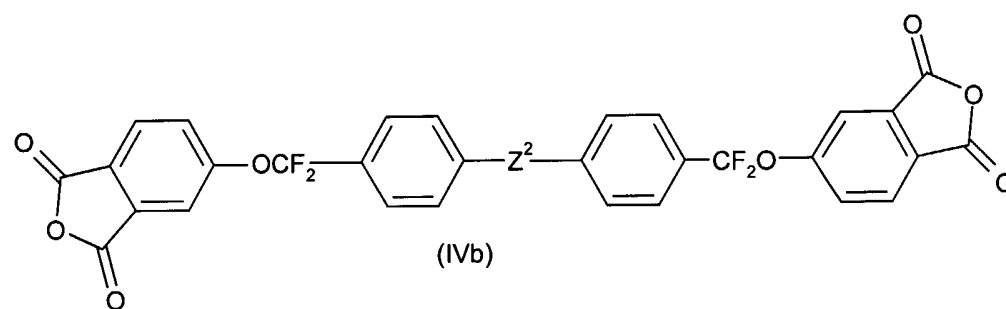
20 4. Kettenförmige polycyclische Bisanhydride nach Anspruch 2 oder 3
der Formeln bzw. allgemeinen Formeln (IIa) - (VI)



5

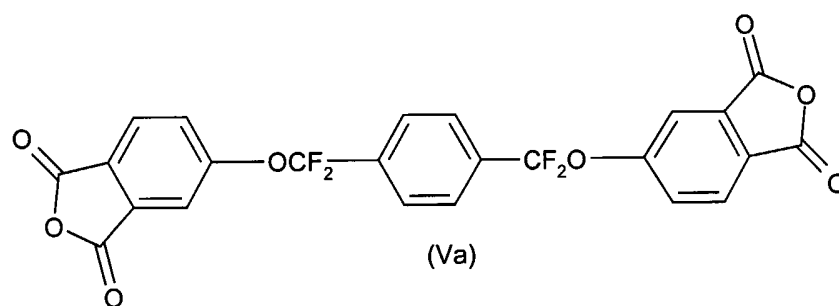


10

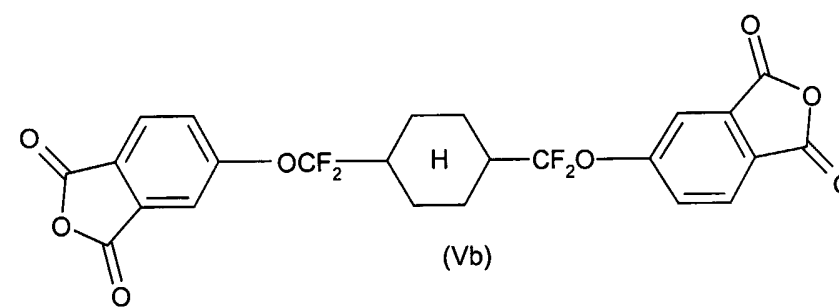


15

20



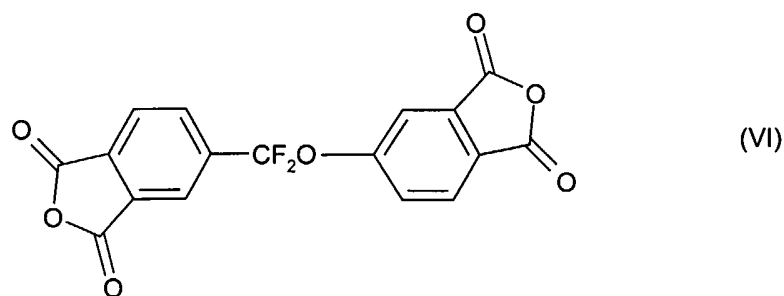
25



30

35

5



worin Z^2 , Z^3 wie in Anspruch 3 definiert sind.

10

5. Polyimide mit $-CF_2O-$ -Gruppen, erhältlich durch Polykondensation von kettenförmigen polycyclischen Bisanhydriden, wie sie in einem der Ansprüche 1 - 4 definiert sind, und gegebenenfalls weiteren polycyclischen Bisanhydriden, mit Diaminen.

15

6. Polyimide nach Anspruch 5, wobei die Diamine kettenförmige polycyclische Diamine sind, die an den Kettenenden durch $-NH_2$ terminiert sind.

20

7. Polyimide nach Anspruch 6, wobei die Diamine 2 bis 12 kettenständige Cyclen, ausgewählt aus 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen und Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, enthalten und wobei die Cyclen durch Brücken-Gruppen, ausgewählt aus einer Einfachbindung, $-CF_2O-$, $-OCF_2-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-NH-$, $-(CH_2)_{1-10}-$, $-(CF_2)_{1-10}-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CCl_3)-$, $-CH(CF_3)-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-C\equiv C-$, $-CH=CH-$, $CF=CH-$, $-CH=CF-$, $-CF=CF-$,

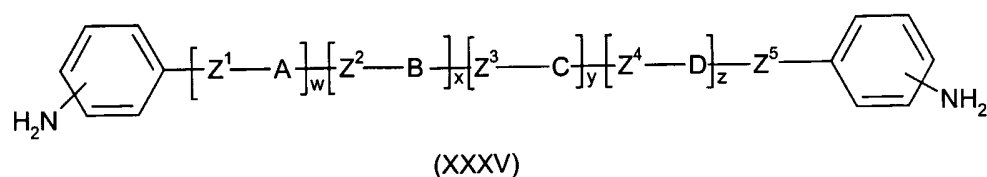
30



verknüpft sind.

35

8. Polyimide nach Anspruch 7, wobei die Diamine die allgemeine Formel (XXXV) aufweisen



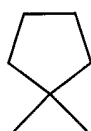
10 worin

A, B, C und D

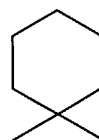
gleich oder verschieden sein können und 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 1,4-Cyclohexylen, Bicyclopentylen, Bicyclooctylen und Cubylen, die mit Halogen, Cyano, Alkyl, Fluoralkyl, Alkoxy und/oder Fluoralkoxy ein- oder mehrfach substituiert sein können, bedeuten,

15 $Z^1, Z^2, Z^3,$
 Z^4 und Z^5

gleich oder verschieden sein können und eine Einfachbindung, $-\text{CF}_2\text{O}-$, $-\text{OCF}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$, $-(\text{CH}_2)_{1-10}-$, $-(\text{CF}_2)_{1-10}-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CCl}_3)-$, $-\text{CH}(\text{CF}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CF}=\text{CH}-$, $\text{CH}=\text{CF}-$, $-\text{CF}=\text{CF}-$,



und



25 bedeuten,

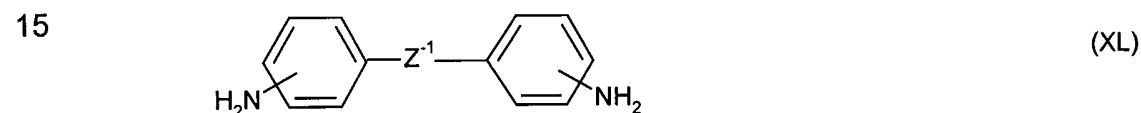
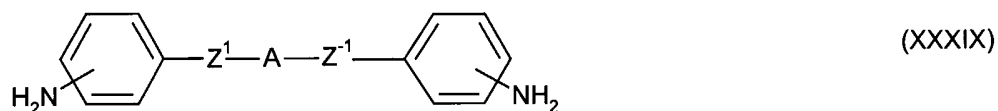
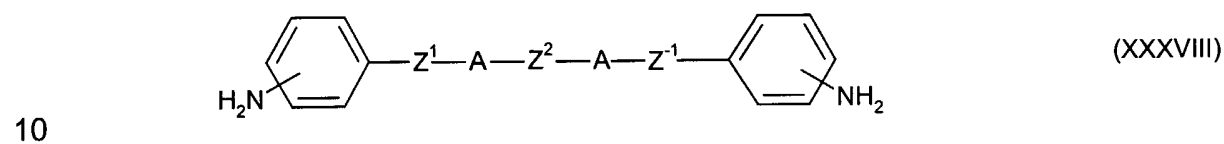
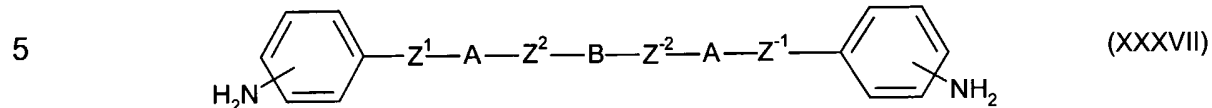
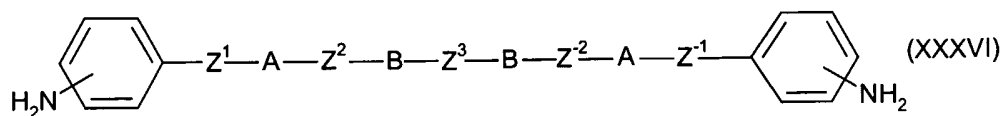
30 $-\text{NH}_2$

unabhängig voneinander in 3- oder 4-Position gebunden ist, und

35 w, x, y und z

unabhängig voneinander 0 oder 1 sind.

9. Polyimide nach Anspruch 8, wobei die Diamine ausgewählt sind aus Verbindungen der allgemeinen Formeln (XXXVI) - (XL)



20 worin
 A, B wie in Anspruch 8 definiert sind,

25 $Z^1, Z^1, Z^2,$
 Z^2, Z^3 die Bedeutung von $Z^1 - Z^5$ wie in Anspruch 8 definiert
 haben mit der Maßgabe, daß
 $Z^1 = -OCF_2-$ wenn $Z^1 = -CF_2O-$ und umgekehrt,
 $Z^2 = -OCF_2-$ wenn $Z^2 = -CF_2O-$ und umgekehrt,
 $Z^1 = -CH=CF-$ wenn $Z^1 = -CF=CH-$ und umgekehrt,
 $Z^2 = -CH=CF-$ wenn $Z^2 = -CF=CH-$ und umgekehrt,
 30 $Z^1 = Z^1$ und $Z^2 = Z^2$ in allen anderen Fällen ist,

-NH₂ an beiden Kettenenden übereinstimmend in 3- oder in
 4-Position gebunden ist.

10. Polyimide, erhältlich durch Polykondensation von kettenförmigen polycyclischen Bisanhydriden, wie sie in einem der Ansprüche 1 - 4 definiert sind, und/oder weiteren polycyclischen Bisanhydriden, mit Diaminen, wie sie in einem der Ansprüche 7 - 9 definiert sind mit der zusätzlichen Maßgabe, daß mindestens eine Brücken-Gruppe in den Diaminen $-CF_2O-$ oder $-OCF_2-$ ist, und gegebenenfalls weiteren Diaminen.
11. Verwendung von Polyimiden, wie in einem der Ansprüche 5 bis 10 definiert, als Orientierungsmaterial in Flüssigkristallanzeigen oder organischen Leuchtdioden (OLEDs).