

(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 Patentklassifikation⁷: 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 (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
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

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

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst
[DE/DE]; Erfurter Str. 1, 51373 Leverkusen (DE).
BIERINGER, Thomas [DE/DE]; Am Pützchen 25,
51519 Odenthal (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Dam-
aschkestr. 2a, 51373 Leverkusen (DE). KOSTROMINE,
Serguei [RU/DE]; Katharinenstr. 28, 53913 Swisttal (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

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

(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,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

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 Volumendatenspeicherung, dessen Herstellung und Verwendung als Speichermedium.

Wiederbeschreibbares optisches Aufzeichnungsmaterial mit guter Löslichkeit

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

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

Es ist auch bekannt, dass die Azobenzole, eingebracht in Polymere, eine gerichtete
15 Orientierung im aktinischen Lichtfeld zeigen, falls sie mit polarisiertem Licht geeig-
neter 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. Rings-
dorf; Makromol. Chem. Rapid Commun. **8**, 59 (1987)] [Y. Q. Shen; H. Rau, Macro-
mol. Chem. **192**, 945 (1991)].

Die Möglichkeit, solche Polymere für die reversible optische Datenspeicherung ein-
zusetzen (digital oder holographisch), wurde erstmals von Todorov beschrieben. [T.
25 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 Multi-
bit- und/oder Volumendatenspeicherung, die Azobenzole als Antennen für das ein-
fallende 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

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 Doppelbrechungswerte 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

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 isotropen Fall.

10

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 erfüllen können.

15

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 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.

25

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
5 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
10 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 anläst. 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
15 Polycarbonat aufgebracht werden.

Reversibles Schreiben und Löschen von Doppelbrechungswerten ist eine Grundvoraussetzung für den Einsatz eines photoadressierbaren Polymers als Funktionsschicht
20 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
25 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.

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.

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

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

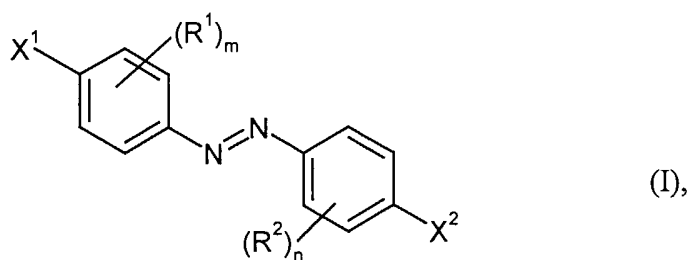
1. Als Monomereinheiten, statistisch in die Hauptketten integriert. Diese Monomereinheiten sind nicht mit Azobenzolen oder Mesogenen funktionalisiert.
2. Als Seitengruppe an der Bindungsstelle zwischen Azobenzol und Spacer.
3. Als Endgruppe am freien Ende des Azofarbstoffs.

10

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)



20

worin

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

25

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

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,

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.

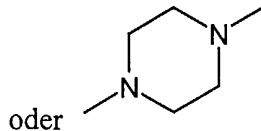
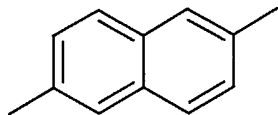
10

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=NR⁸)-, -(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,

- 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,

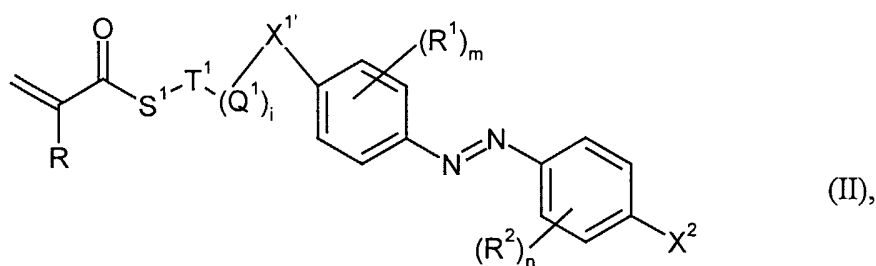
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Propyl steht,

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

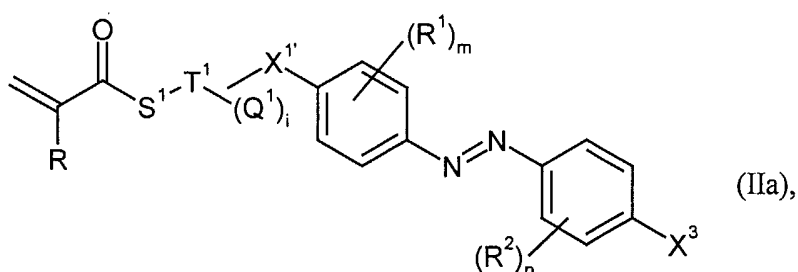
25 die anderen Reste die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Besonders geeignet sind Farbstoffmonomere obiger Formel (II), worin

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

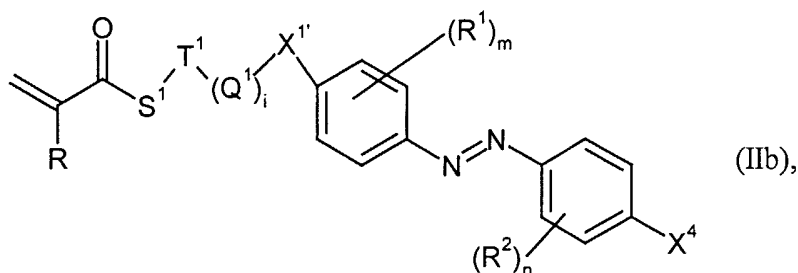
X^3 Wasserstoff, Halogen oder C_1 - bis C_4 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff bedeutet, und

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

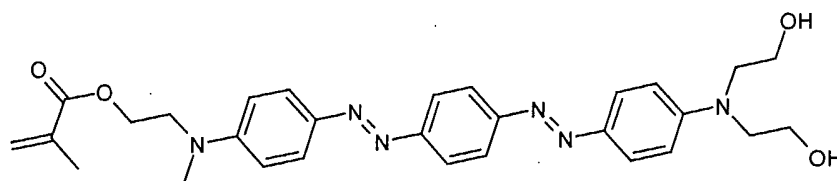
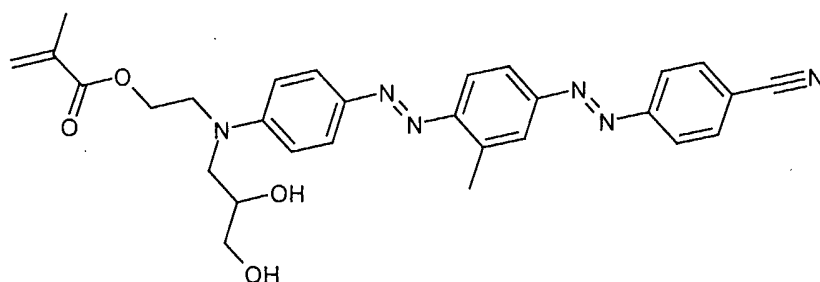
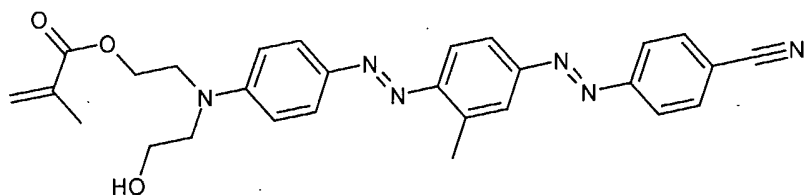
X⁴ Cyano oder Nitro bedeutet und

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

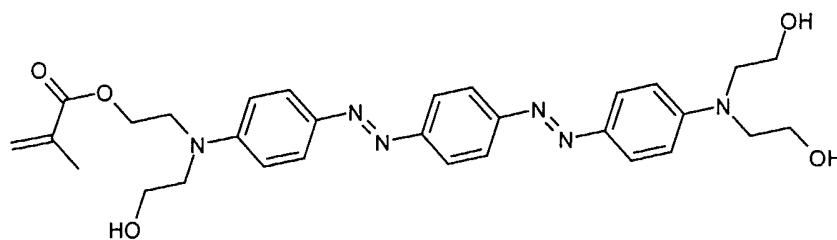
5

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

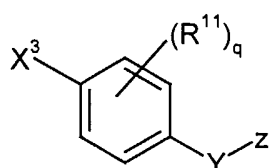
10



15



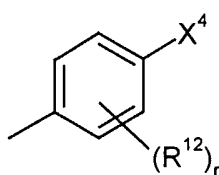
Mesogene Gruppen haben bevorzugt die Struktur der Formel (III)



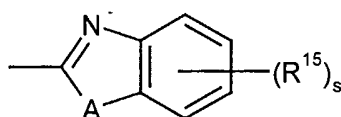
(III),

worin Z für einen Rest der Formeln

5



(IIIa) oder



(IIIb) steht,

worin

10

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

X³ für eine Spacergruppe der Formel -X^{3'}-(Q²)_j-T²-S²- steht,

15 X⁴ für X^{4'}-R¹³ steht,

X^{3'} und X^{4'} 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

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 X^{4'}-R¹³ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF₃ oder CCl₃ stehen kann,

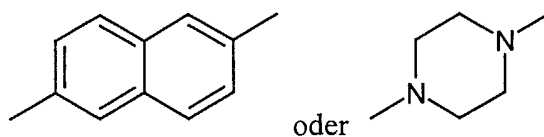
5 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl stehen,

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,

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,

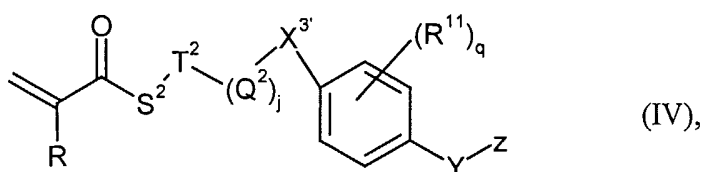
S^2 für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$ oder $-NR^9-$ steht,

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

15 R^{10} für Methyl oder Ethyl steht.

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, C₁- bis C₂₀-Alkyl, C₁- bis C₂₀-Alkoxy,

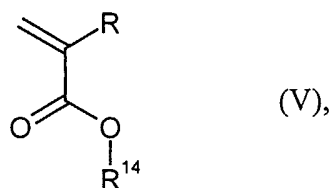
C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₂- bis C₂₀-Alkenyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl substituiert sein und die Alkyl- und Alkenylreste können geradkettig oder verzweigt sein.

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

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 Molekülararten 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
10
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



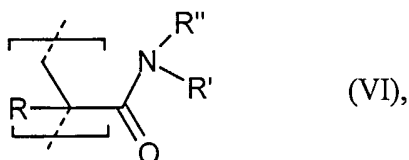
worin

R für Wasserstoff oder Methyl steht und

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

Es können aber auch andere Copolymere enthalten sein.

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

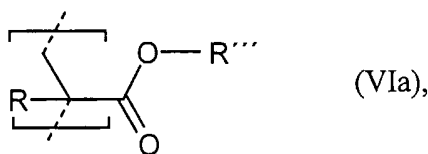


wobei

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

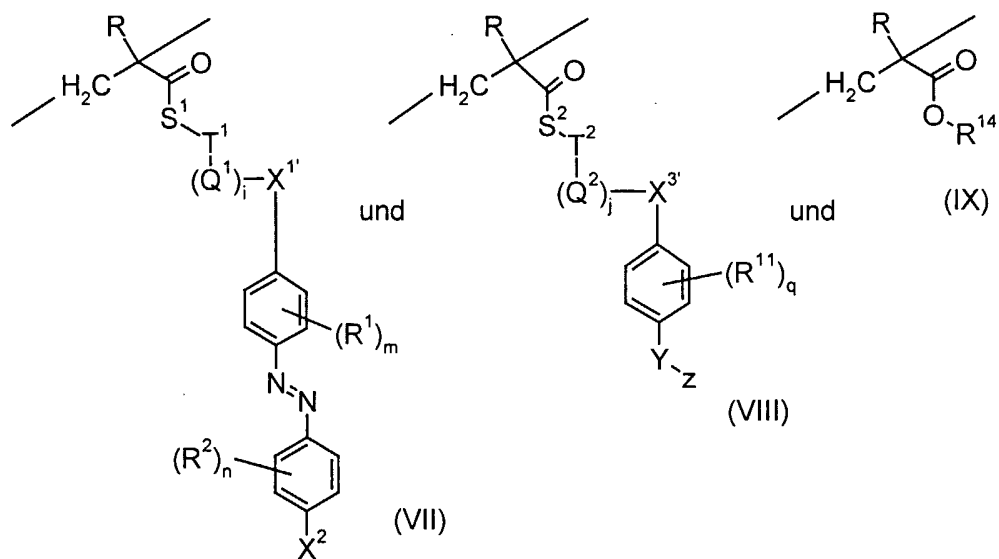
R^{''''} den Rest -C_nH_{2n}-OH mit n = 1 bis 10, bevorzugt n = 2 bis 3, den Rest -(C₂H₄-O)_n-H, mit n = 2 bis 4, bevorzugt n = 2, den Rest -C_nH_{2n}-C(=O)NR^{''''}R^{''''''}

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

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,

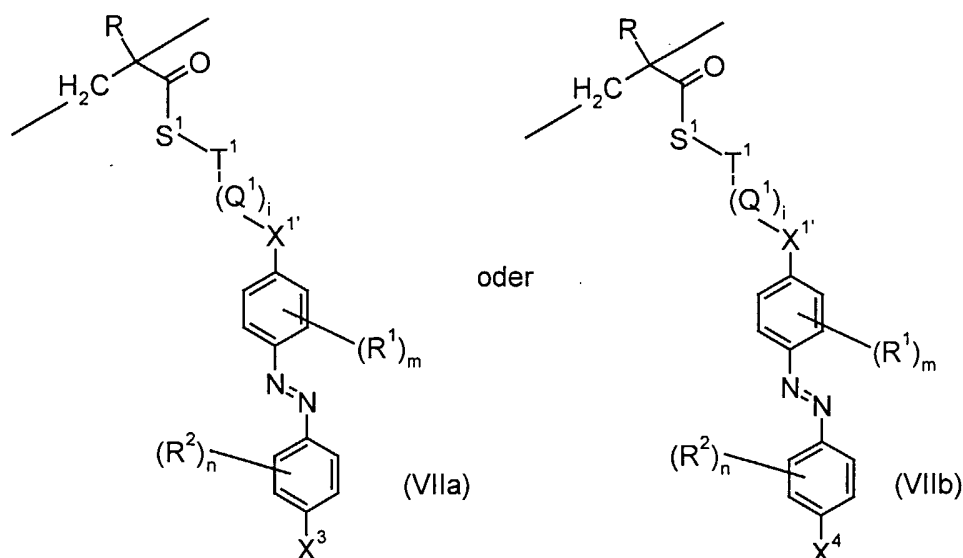
mit R = H oder CH₃.

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)



20

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



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 bevor-

15 zugt 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.

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-

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.

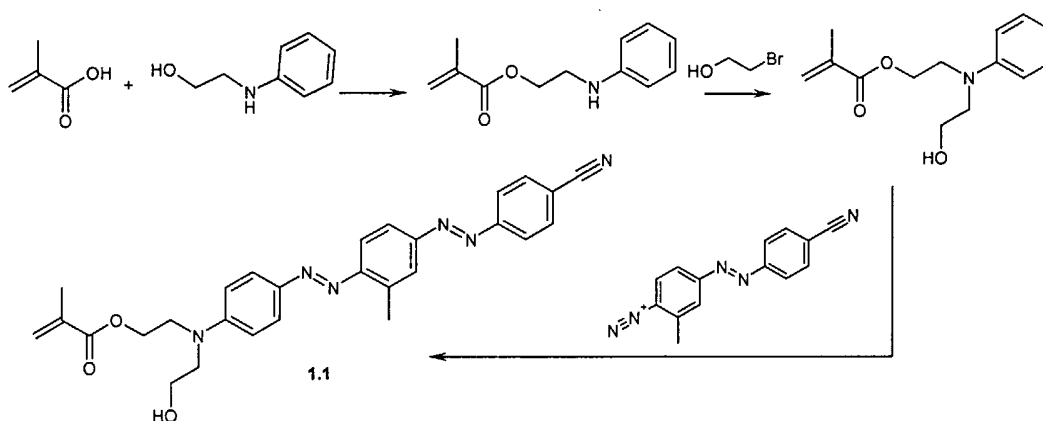
25 Man arbeitet bei Temperaturen zwischen 20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 40°C und 150°C, besonders bevorzugt 50°C und 100°C und ganz besonders bevorzugt um 60°C.

30 In einer besonderen Ausführungsform wird als radikalischer Starter AIBN (Azoisobutyronitril) verwendet.

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.

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; Methylenchlorid) 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 %).

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.

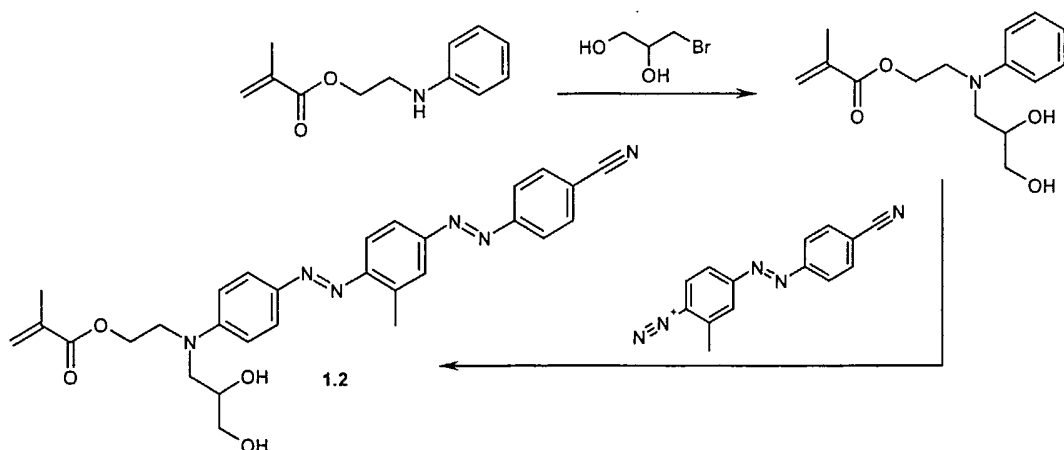
15

Elementaranalyse: C₂₈H₂₈N₆O₃ (496,57)

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

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

1.2



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-

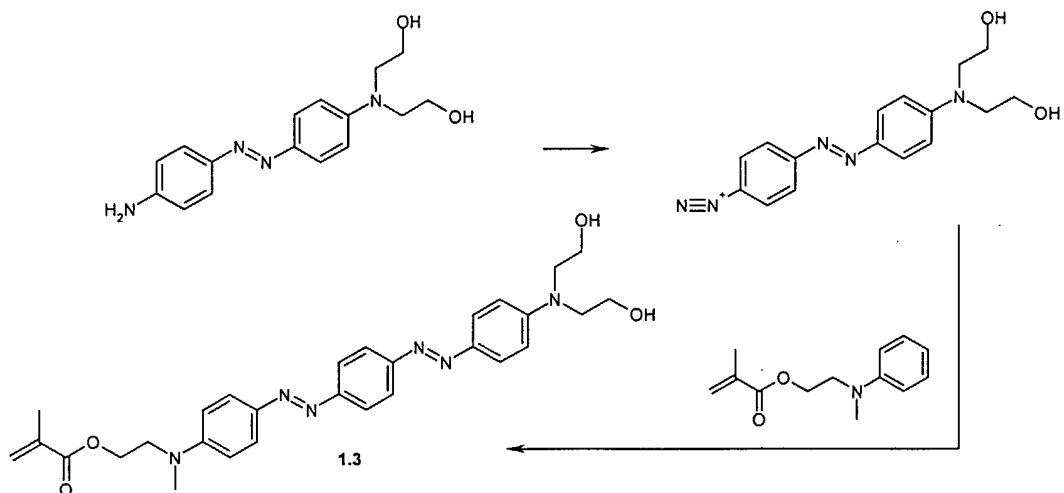
- 24 -

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

Monomer 1.2 wird analog zu 1.1 durch Diazotierung von 4-Amino-3-Methyl-4'-Cya-
 5 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.

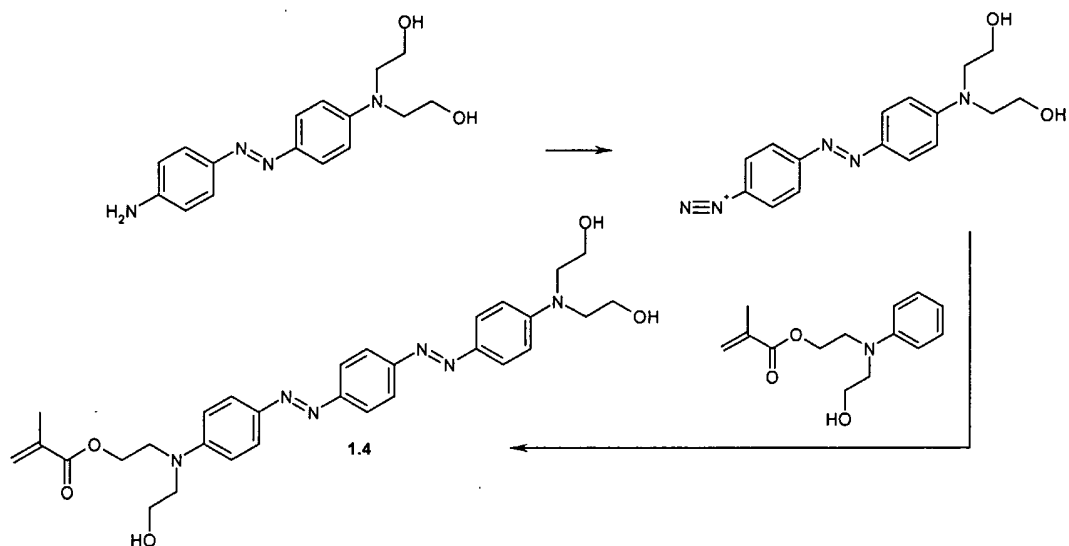
20

Elementaranalyse: C₂₉H₃₄N₆O₄ (530,63)

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

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

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-(Methacryloyloxy)ethyl]-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)

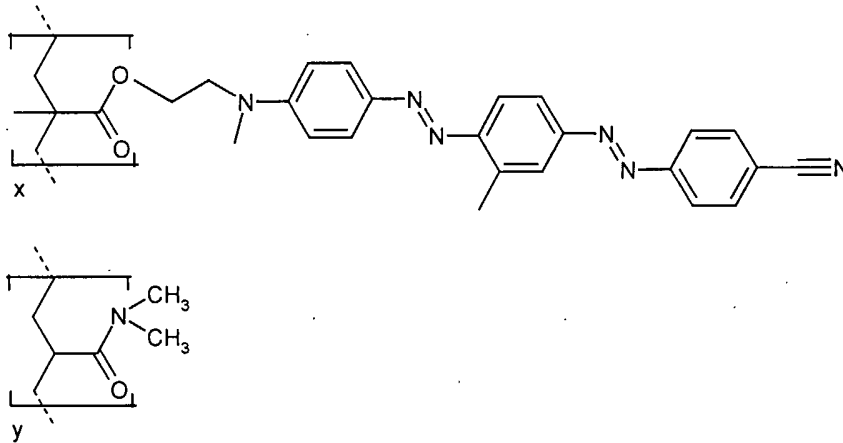
Ber.: C64,27; H6,47; N14,99;

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

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

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	+	+	+	+	+	+

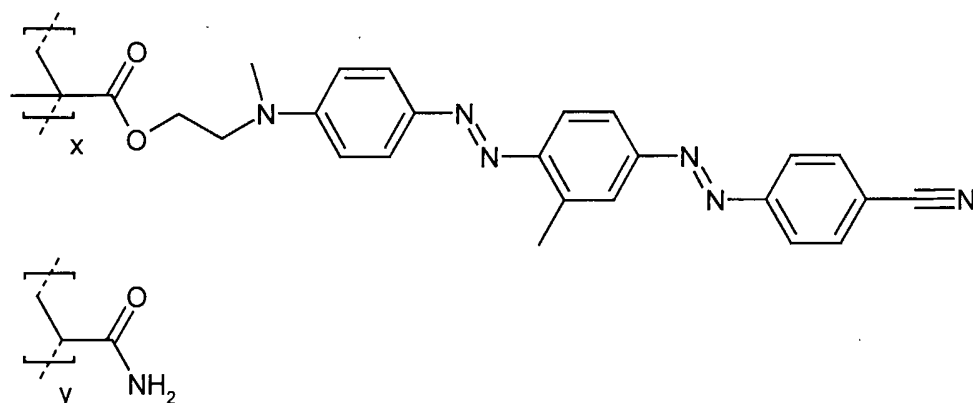
20

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.

Beispiel 2b: nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Beschrieben werden im folgenden Copolymere mit der Struktur:

5



10

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.

15

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:

	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	+	-	-	-	-

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

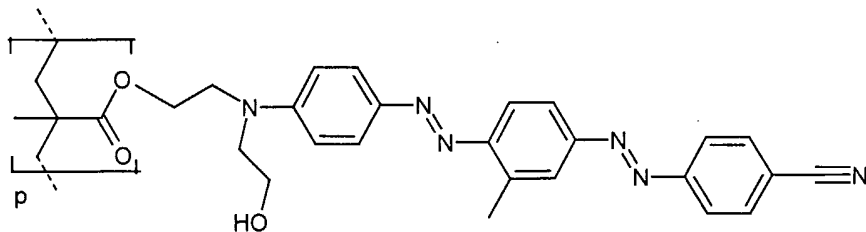
Beispiel 3: Verbesserung der Löslichkeit durch Verwendung von Farbstoffmolekülen mit Hydroxyethylgruppen

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.

15

Die hergestellten Polymere tragen die laufenden Nummern 7 bis 10:

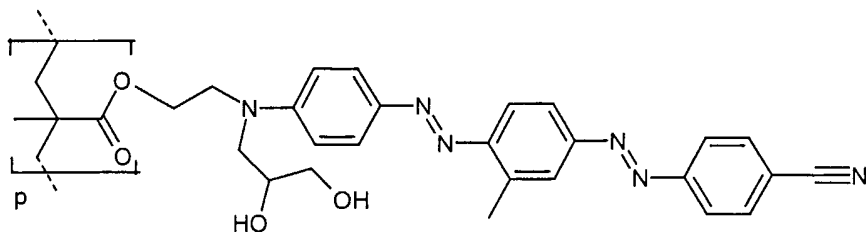
Polymer 7:



(Monomer aus Beispiel 1.1)

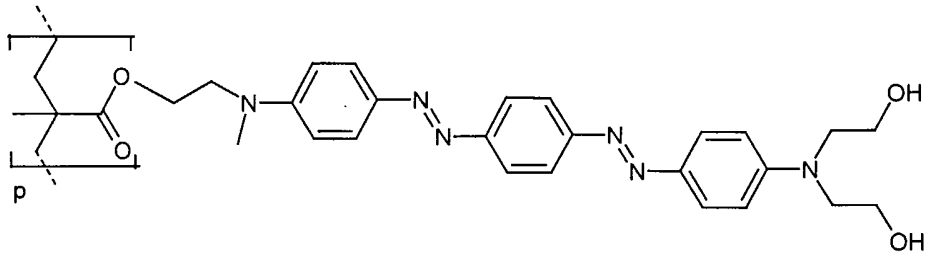
20

Polymer 8:



(Monomer aus Beispiel 1.2)

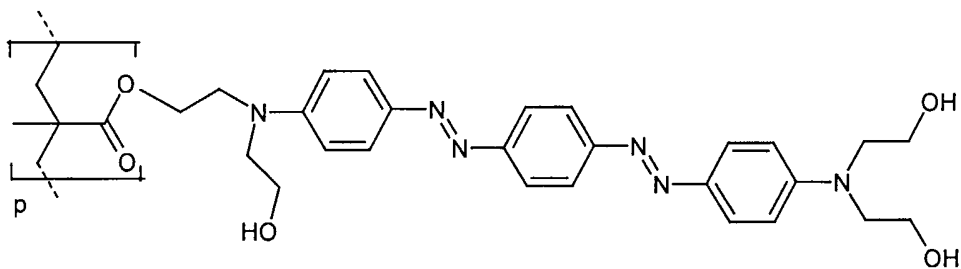
Polymer 9:



(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.

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

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 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 Glasträgers 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 sog. Schreiblasers beträgt 100 mW/cm². 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.

Experimentell wird der zeitliche Verlauf der induzierten Doppelbrechung bei einer Wellenlänge von 633 nm mit einem Helium-Neon-Laser (typische Intensität: 10 mW/cm²) ausgelesen. Das auf die Polymerschicht einfallende Licht dieses sog. 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 Polarisation 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 Doppelbrechkungskurve 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 Doppelbrechkungskurven 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 Doppelbrechkungskurve des Polymers 6 während der fünf Schreib-/Löschzyklen.

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
Doppelbrechungs- wert 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 Polymers 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 Polymers als Funktionsschicht in einem wiederbeschreibbaren Datenspeicher.

20

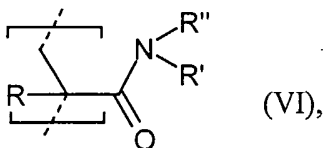
Beispiel 6: Eignung der Polymere für blaue Schreiblasers

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

Patentansprüche:

1. Seitenkettenpolymere, enthaltend

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

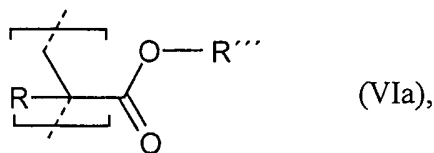


10 wobei

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 $-(C_2H_4-O)_n-C_2H_4$ -Brücke, mit $n = 1$ bis 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

20 R = H oder Methyl,

20



wobei

25 R''' den Rest $-C_nH_{2n}-OH$ mit $n = 1$ bis 10, bevorzugt $n = 2$ bis 3, den Rest $-(C_2H_4-O)_n-H$, mit $n = 2$ bis 4, bevorzugt $n = 2$, den Rest $-C_nH_{2n}-C(=O)NR''''R''''''$

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

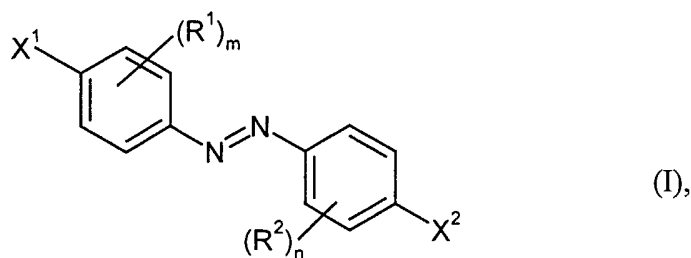
R = H oder Methyl,

15 d) gegebenenfalls weitere Monomereinheiten, die zur gezielten Reduzie-
rung des Farbstoff- und/oder des Mesogehalts 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:



worin

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

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

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

worin

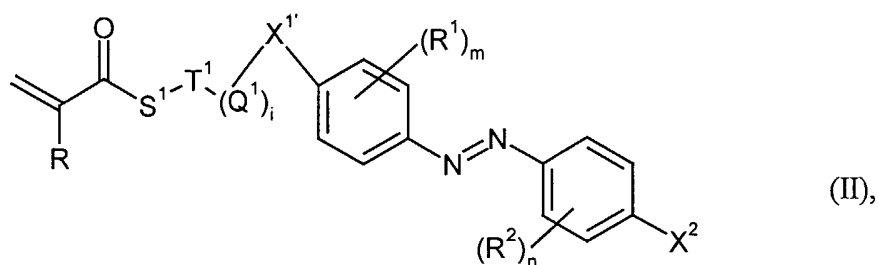
15 $X^{1'}$ und $X^{2'}$ für eine direkte Bindung, $-O-$, $-S-$, $-(N-R^5)-$, $-C(R^6R^7)-$, $-(C=O)-$,
 $-(CO-O)-$, $-(CO-NR^5)-$, $-(SO_2)-$, $-(SO_2-O)-$, $-(SO_2-NR^5)-$, $-(C=NR^8)-$
oder $-(CNR^8-NR^5)-$ stehen,

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} -Alke-
nyl- $(C=O)-$, 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

25 $X^{1'}-R^3$ und $X^{2'}-R^4$ für Wasserstoff, Halogen, Cyan, Nitro, CF_3 oder CCl_3
stehen können,

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-farbstoffe der Formel (I) enthält mit R^5 für C_2 - bis C_{10} -Alkyl-OH.
- 10 6. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formel (II) verwendet wurde:



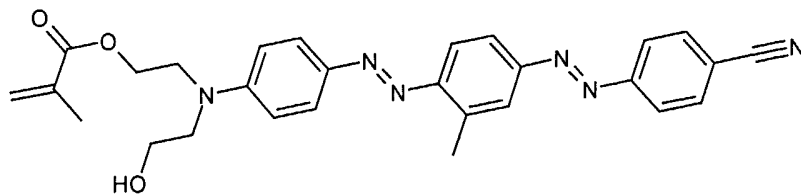
worin

15

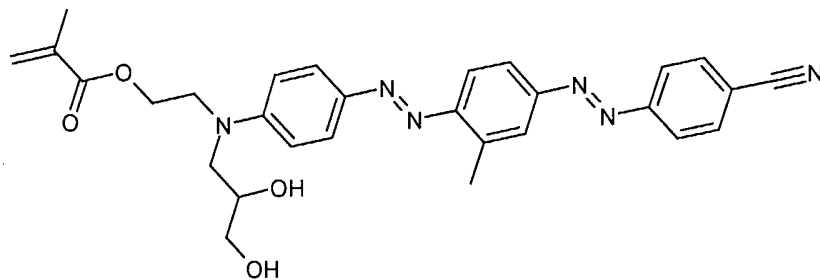
R für Wasserstoff oder Methyl steht und

20

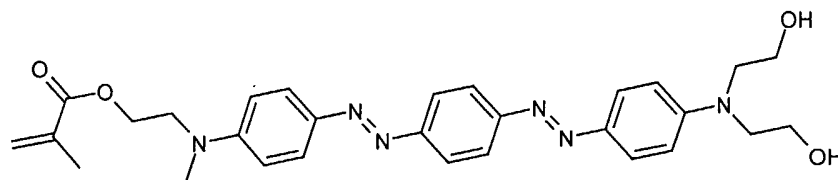
7. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, wobei Hydroxyethyl-tragende Gruppen enthalten sind.
8. Seitenkettenpolymere gemäß einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Herstellung mindestens ein Monomer der Formeln X bis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



(X)

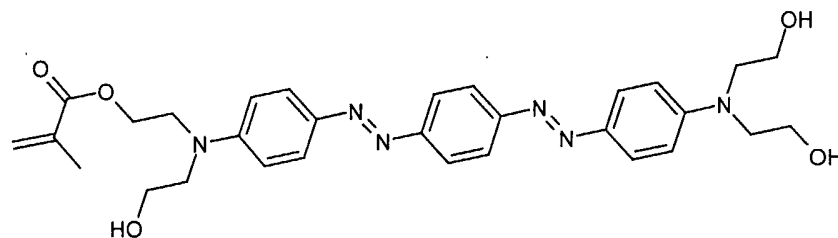


(XI)



(XII)

5



(XIII)

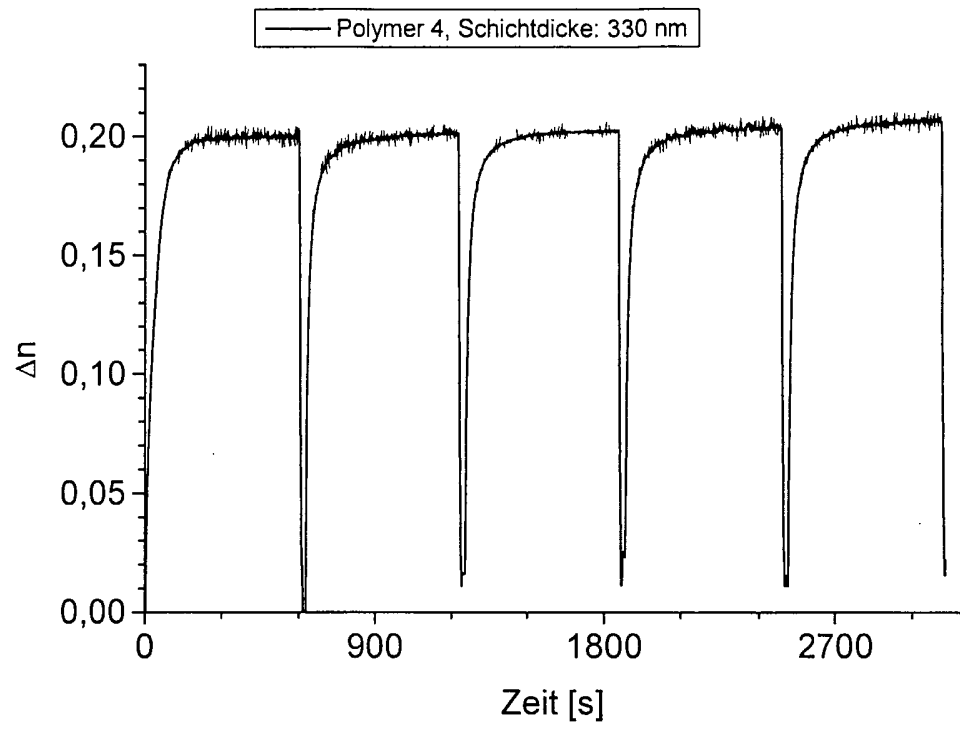
9. Aufzeichnungsmaterial, hergestellt aus Seitenkettenpolymeren gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.

10

10. Verwendung des Aufzeichnungsmaterials gemäß Anspruch 9 in der optischen Datenspeicherung.

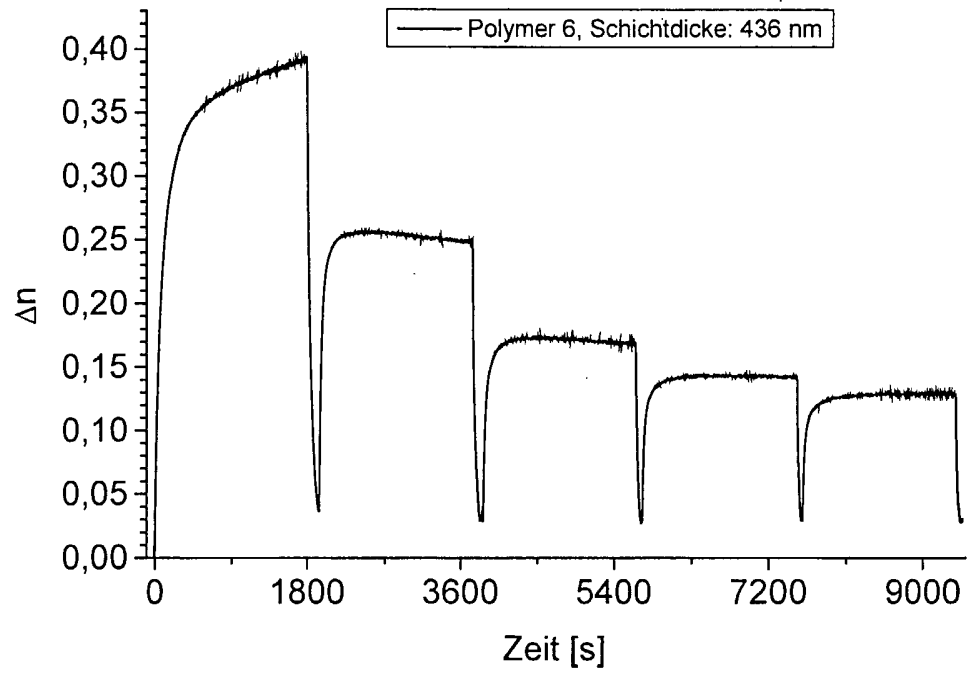
11. Datenspeicher, hergestellt aus Aufzeichnungsmaterial gemäß den Ansprüchen 9 und/oder 10.

15

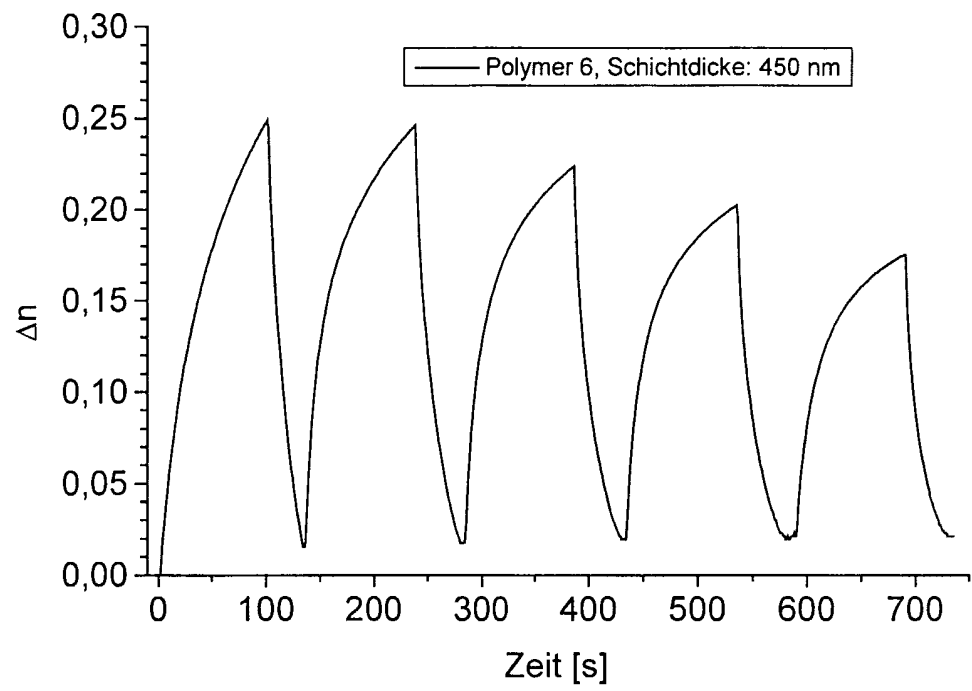


Figur 1

- 2/3 -



Figur 2



Figur 3

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 : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* 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. *&* document member of the same patent family </td> </tr> </table>			*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* 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. *&* document member of the same patent family
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* 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. *&* 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	Authorized officer			
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Permentier, W			

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 (BASF AG) 11 May 1994 (1994-05-11) claims 1-15 -----	1

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
			ES 2176739 T3	01-12-2002

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

internationales Aktenzeichen
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. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08F G11B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff 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. Anspruch 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
		-/--
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie 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 beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Februar 2003		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 17/02/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter 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	Betr. 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 09885 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 Patentdokument		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 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
			ES 2176739 T3	01-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
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