

Schnell fotoadressierbare Substrate sowie fotoadressierbare Seitengruppenpolymere mit hoher induzierbarer Doppelbrechung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum extrem schnellen Beschreiben fotoadressierbarer Substrate, für dieses Verfahren vorbereitete Substrate und die Verwendung solcher Substrate in der Informationstechnik. Die Erfindung betrifft außerdem fotoadressierbare Seitengruppenpolymere, in denen sich durch Bestrahlung eine hohe Doppelbrechung induzieren läßt, so daß sie sich zur Speicherung optisch angebotener Information oder zur Herstellung passiver oder optisch schaltbarer Komponenten eignen.

Fotoadressierbare Polymere sind bekannt (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V. P. Shibaev (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1995). Insbesondere eignen sich für diesen Zweck Seitengruppenpolymere, von denen die Gruppe der Copolymeren sich durch eine sehr breite Variationsmöglichkeit der Eigenschaften auszeichnet. Ihre besondere Eigenart ist, daß ihre optischen Eigenschaften wie Absorption, Emission, Reflexion, Doppelbrechung, Streuung lichtinduziert reversibel verändert werden können. Derartige Polymere haben eine spezielle verzweigte Struktur: An einem linearen Rückgrat sitzen - über als Abstandhalter wirkende Molekülteile verbunden - Seitengruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können. Beispiele dieser Art sind die Azobenzolgruppen enthaltenden Seitengruppenpolymeren gemäß US-PS 5 173 381. Diese Substanzen kennzeichnet die Fähigkeit, beim Bestrahlen mit polarisiertem Licht eine gerichtete Doppelbrechung auszubilden. Die eingeschriebenen Doppelbrechungsmuster lassen sich im polarisierten Licht sichtbar machen.

Es ist weiterhin bekannt, daß man in Schichten aus diesen Polymeren an einer beliebigen Stelle mit polarisiertem Licht eine örtlich begrenzte Doppelbrechung einschreiben kann, deren Vorzugsachse sich beim Drehen der Polarisationsrichtung mitbewegt (K. Anderle, R. Birenheide, M. Eich, J.H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477 - 483 (1989), J. Stumpe et al., 20. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1991). Diese Prozesse sind langsam. Zwar kann man in einigen Fällen bereits nach einigen Sekunden Belichtungszeit den Beginn anisotropen Verhaltens feststellen, aber um den Effekt bis zum

erreichbaren Maximum zu entwickeln, bedarf es in der Regel Minuten bis Stunden. Dabei ist die aufzuwendende Zeit der Größe des Effekts etwa proportional. Es ist eine Besonderheit der optischen Adressierung, daß sich die optische Achse der eingeschriebenen Doppelbrechung senkrecht zu der des einschreibenden polarisierten Lichts einstellt.

5 Auf dieser Eigenschaft beruht die einfache Möglichkeit, eingeschriebene Informationen dadurch optisch zu löschen, daß man die Polarisationsrichtung des einschreibenden Lichts dreht. Schreiben und Löschen verlaufen in diesem Falle gleich schnell; es sind bis auf die Polarisationsrichtung des verwendeten Lichts identische Prozesse. Im Gegensatz dazu steht der Prozeß des thermischen Löschens durch Erwärmung der Schicht über die Glas-
10 übergangstemperatur des Polymeren, bei dem alle Informationen auf einmal gelöscht werden.

Bei der Informationsdarstellung, Speicherung und Verarbeitung werden zwei grundsätzlich verschiedene Wege beschritten, die seriell und analog genannt werden. Bei
15 dem analogen Weg werden alle Informationen gleichzeitig erfaßt und gewandelt. Ein typisches Beispiel hierfür bietet die Fotografie mit dem Silberhalogenid-Film als analog aufzeichnendem Medium. Dieser Fall trifft bei der Belichtung einer Schicht aus fotoadressierbaren Polymeren durch eine Mustervorlage mit polarisiertem Licht zu. Da alle Bildpunkte gleichzeitig entwickelt werden, ist bei diesen Prozessen die Einschreib-
20 (Entwicklungs)zeit selten kritisch. Beim seriellen Verfahren dagegen werden die Informationen nacheinander aufgerufen. Bei Objekten mit sehr hoher Informationsdichte, beispielsweise Bildern, müssen unter Umständen sehr große Mengen dieser Bildpunkte nacheinander geschrieben werden, wobei die Entwicklungszeit sich als Summe der Entwicklungszeiten der einzelnen Bildpunkte ergibt. Deswegen kommt es hier ganz
25 besonders auf eine hohe Einschreibgeschwindigkeit unter Erhalt einer ausreichenden Stabilität sowohl des Ausgangszustands der nicht beschriebenen Regionen als auch des Endzustandes der beschriebenen Regionen an. Bei beiden Verfahren ist die genaue Wiedergabe von Abstufungen der Helligkeitsunterschiede (Graustufen) der Vorlage außerordentlich wichtig. Es ist bisher nicht gelungen, das Problem der hohen
30 Einschreibgeschwindigkeiten auf optischem Wege technisch zufriedenstellend zu lösen, weil neben der Informationsübertragungsrate weitere Randbedingungen wesentlich sind. Von ihnen sind vor allem die Stabilität, die Löschbarkeit und die Graustufenfähigkeit zu nennen. Dies hat prinzipielle Ursachen.

Als generelle Regel gilt, daß nur Systeme, bei denen keine Masse, sondern Felder oder Vektoren verändert werden, auf Steuerungsbefehle extrem schnell reagieren können. Wenn Masse bewegt wird, also bei Umlagerungsprozessen oder chemischen Reaktionen, ist die Reaktion um Größenordnungen langsamer und wird von der Viskosität des Mediums mitbestimmt. So liegt die Schaltzeit der niederviskosen nematischen Drehzellen maximal im Bereich von msec, während ein Seitengruppencopolymer Minuten, häufig viele Stunden, benötigt, um die maximal erzielbare Doppelbrechung zu erreichen.

Verzichtet man auf die Reversibilität der eingeschriebenen Veränderungen, dann kann man die Energiedichte beliebig wählen und im Grenzfall das Substrat örtlich zerstören. Solche Materialien werden beispielsweise von G. Kämpf in Kirk-Othmer, *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4th ed., 14, 277-338 (1995) beschrieben. Dieses in der Literatur in vielen Variationen beschriebene Verfahren hat jedoch einige Nachteile. Der wichtigste ist, daß der Prozeß einen erheblichen Eingriff in das Gefüge des Substrats bedeutet und das gebildete Loch grundsätzlich instabil ist. Ferner hat man immer das Problem des verdampften Materials, das sich irgendwo in der Apparatur oder auf dem Speichermedium ablagert, und schließlich benötigt man sehr hohe Energiedichten der Laser, in der Regel $>10^7 \text{ mJ/m}^2$.

Da der Erhalt des Substrats zugleich die Bedingung für seine Wiederbeschreibbarkeit ist, kann man die Lichtintensität nicht beliebig steigern; vielmehr muß man unterhalb der Zersetzungsbedingungen bleiben. Es gibt also eine durch die Stabilität des Materials definierte obere Grenze der Energiedichte. Die kleinste Energiemenge, die nötig ist, um eine nachweisbare und stabile Veränderung in der Schicht hervorzurufen, ist von Coles (an einem Polysiloxan) zu $4 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$ (C.B. McArdle in *Side Chain Liquid Crystal Polymers*, Hrsgb. C.B. McArdle, Verlag Blackie, Glasgow 1989, S. 374) bestimmt worden. Unter der Annahme, daß die Mindestenergie für polymere Substrate in derselben Größenordnung liegt, folgt, wenn man das Substrat schonend behandeln möchte, daß die Seitengruppenpolymeren immer nur langsam beschreibbar sind (weil die Mindestenergie der Zerstörungsenergie bereits sehr nahekommt) und deswegen für eine serielle Speicherung in Echtzeit ungeeignet erscheinen. Dieser prinzipielle Nachteil stand der technischen Verwen-

derung bisher entgegen, und es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, diesem Mangel abzuhelpfen.

Wir haben nun überraschend gefunden, daß man extrem schnell adressierbare Speicher-
5 medien aus den an sich langsam fotoadressierbaren Polymeren dadurch herstellen kann, daß man die Substrate großflächig mit einer für das konventionelle Beschreiben geeigneten Lichtquelle bestrahlt, so daß sich eine optische Anisotropie ausbildet. Optische Anisotropie bedeutet, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts in der Schichtebene richtungs-
abhängig ist. Dies verursacht richtungsabhängige Brechzahlen, die sog. Doppelbrechung.
10 Wenn man die so vorbereiteten Substrate mit entsprechend intensivem Licht kurzzeitig bestrahlt, wird die Doppelbrechung extrem rasch und dauerhaft variiert, d.h. vermindert oder ganz gelöscht. Je nach Lichtintensität kann der Grad der restlichen Doppelbrechung eingestellt werden.

15 Es gibt also zwei optische Prozesse, die sich in ihrer Wirkung unterscheiden:
In einem generativen ersten Prozeß muß die Schicht zuerst flächig anisotrop doppelbrechend werden. Die Doppelbrechung (optische Anisotropie) wird üblicherweise als Differenz Δn der maximalen, richtungsabhängigen Brechzahlen n bei einer bestimmten Wellenlänge angegeben.

20 Für das Generieren der großflächigen anisotropen Doppelbrechung ist jede Lichtquelle für polarisiertes Licht geeignet, beispielsweise eine Glühlampe mit einer nachgeschalteten Polarisatorfolie oder vorzugsweise ein Laser. Der Zeitaufwand hängt wesentlich nur von der Leistungsdichte der Lichtquelle ab, wobei im Augenblick
25 dafür keine Untergrenze bekannt ist. Die Obergrenze der Leistungsdichte der Lichtquelle wird von der Zerstörungsschwelle des Materials bestimmt; sie ist materialabhängig und liegt im Bereich von 10^7 bis 10^8 mW/m². Das Material kann großflächig strukturlos oder selektiv, beispielsweise über eine Maske, adressiert werden; jedoch ist die strukturlose Adressierung bevorzugt - insbesondere eine
30 solche, die sich über die gesamte Substratfläche erstreckt. Die für die Zwecke der Erfindung notwendige optische Anisotropie Δn des ersten Prozesses kann sehr klein sein; Voraussetzung ist lediglich, daß sie noch meßbar ist. Vorzugsweise beträgt die

im ersten Prozeß erzeugte Anisotropie Δn mindestens 0,001, insbesondere mindestens 0,005; sie beträgt vorzugsweise maximal 0,95, insbesondere maximal 0,8.

Der zweite optische Prozeß betrifft die Verwendung der im ersten optischen Prozeß
5 vorbereiteten Substrate und besteht in der Adressierung des anisotrop doppelbrechend
gemachten Materials mit Licht sehr kurzer Dauer. Das einschreibende Licht hat jetzt eine
andere Qualität: Es kann polarisiert oder unpolarisiert sein. Bevorzugt ist polarisiertes
Licht, dessen Achse der des Substrats parallel liegt. Die Energiedichte soll in der Regel 10^3
bis 10^7 , vorzugsweise 10^5 bis $6 \cdot 10^6$ mJ/m² betragen. „Kurzzeitig“ bedeutet, daß die
10 Lichteinwirkung 10^{-15} bis 10^{-3} , vorzugsweise 10^{-10} bis 10^{-5} sec dauern kann. Entsprechend
schnell muß die Lichtquelle sein, so daß Laserlichtquellen bevorzugt sind. Mit dieser
Methode sind sequentielle Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 MHz, vorzugsweise 5 bis
50 MHz möglich. Die sequentielle Adressierung bewirkt, daß im Material die Aufnahme
des Photons zwar sehr schnell erfolgt, aber danach genügend Zeit für eine Dunkelreaktion
15 zur Verfügung steht.

Die Löschung kann großflächig erfolgen, so daß ein unstrukturiertes Muster entsteht.
Bevorzugt sind aber Muster mit Strukturen, die in Richtung ihrer geringsten Ausdehnung
einen Durchmesser von 10 nm bis 20 μ m, insbesondere 10 nm bis 1 μ m besitzen.

20 Die eingeschriebene Information ist stabil, d.h. nach dem Abschalten der Lichtquelle erhält
man ein lagerfähiges Doppelbrechungsmuster, das mit Hilfe von polarisiertem Licht
gelesen werden kann. Die Helligkeitsänderung ist der Wirkung des Lichts proportional.
Das Material ist graustufenfähig. Die eingeschriebene Information ist reversibel, d.h. man
25 kann die Information wieder löschen und anschließend neu einschreiben.

Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung von aus fotoadressierbaren
Polymeren hergestellten Flächengebilden mit einer optischen Anisotropie Δn von
0,001 bis 0,95 zum Speichern von optisch angebotener Information durch partielles
30 gezieltes Variieren der optischen Anisotropie. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist
ein Verfahren zum Speichern von Mustern in den erfindungsgemäß zu verwendenden

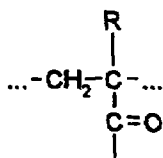
Flächengebilden durch Bestrahlen mit Licht einer Energiedichte von 10^3 bis 10^7 mJ/m² während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec.

Der Begriff „optisch anisotrop“ im Sinne der Erfindung bedeutet eine Differenz Δn der maximalen, richtungsabhängigen Brechzahlen von mindestens 0.001 bei einer Wellenlänge, die 30 nm kürzerwellig liegt als der Punkt, bei dem die Absorption in der langwelligen Flanke des längstwelligen Absorptionsmaximums noch 1 % beträgt (Absorptionsmaximum = 100 %). Angestrebt werden möglichst hohe Anisotropiewerte, weil sie gute Ergebnisse auch noch bei sehr geringen Schichtdicken zulassen. Bevorzugte Werte von Δn liegen im Bereich von 0.05 bis 0.95, insbesondere von 0.1 bis 0.8.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, in denen durch Vorbehandlung eine optische Anisotropie erzeugt werden kann, die durch Belichten während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec. variiert werden kann.

Für die Herstellung der fotoadressierbaren Substrate sind Polymere geeignet, in die sich eine gerichtete Doppelbrechung einschreiben läßt (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V. P. Shibaev (Hrsg.), Springer Verlag, New York 1995; Natansohn et al., Chem. Mater. 1993, 403-411). Insbesondere sind dies Seitengruppenpolymere, von denen die Copolymeren bevorzugt sind. Bevorzugte derartige Copolymeren werden beispielsweise in den DE-OS 43 10 368 und 44 34 966 beschrieben. Sie enthalten vorzugsweise eine als Rückgrat wirkende Poly(meth)acrylat-Hauptkette mit wiederkehrenden Einheiten

25



worin R für Wasserstoff oder Methyl steht, die Punkte die Anknüpfung der weiteren Einheiten der Hauptkette andeuten und die Seitenkette an die Carbonylgruppe angeknüpft ist.

30

7

Weiterer Gegenstand sind Polymere mit Seitenketten der nachfolgend beschriebenen Strukturen.

5 Die von der Hauptkette abzweigenden Seitenketten können den Formeln



10 entsprechen, worin

S^1, S^2 unabhängig voneinander die Atome O, S oder den Rest NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

15

T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch -O-,

- NR^1 - oder - $OSiR^1_2O$ - unterbrochen und/oder durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

20 n die Zahlen 2, 3 oder 4,

Q^1, Q^2 einen zweibindigen Rest,

A eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung absorbieren kann, und

25 M eine polarisierbare aromatische Gruppe mit wenigstens 12 π -Elektronen bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Polymere, in denen

30 Q^1, Q^2 unabhängig voneinander Z^1, Z^2 oder die Gruppe - Z^1-X-Z^2 - bedeutet, worin

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander die Gruppen $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$ oder die Gruppe $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ oder 2 und

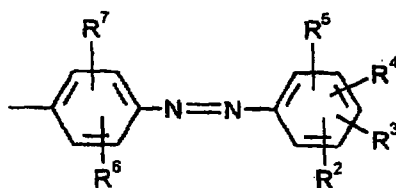
X einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ring, für den Fall $Z^1 = -COO-$ oder $-CONR^1-$ eine direkte Bindung oder die Gruppe $-(CH=CH)_m-$,

wobei m die oben angegebenen Bedeutung hat,

A den Rest eines Mono-Azofarbstoffs, der im Wellenlängenbereich zwischen 650 und 340 nm absorbiert, und

M den Rest eines polarisierten und weiter polarisierbaren aromatischen, linear aufgebauten Systems mit wenigstens 12 π -Elektronen bedeuten.

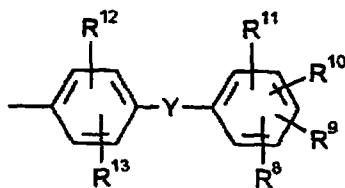
Bevorzugte Reste A entsprechen der Formel



worin

R^2 bis R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyan, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , SO_2CF_3 , C_1 - C_6 -Alkyl-sulfonyl, Phenylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder $COOR^1$ bedeuten.

Bevorzugte Reste M entsprechen der Formel



worin

5 R^8 bis R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxyl, Halogen, Nitro, Cyan, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , SO_2CF_3 , C_1 - C_6 -Alkyl-sulfonyl, Phenylsulfonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl oder $COOR^1$ und

10 Y $-COO-$, $-OCO-$, $-CONH-$, $-NHCO-$, $-O-$, $-NH-$, $-N(CH_3)-$ oder eine Einfachbindung

bedeuten.

15 Bevorzugt sind amorphe Polymere, also solche, die keine makroskopisch wahrnehmbaren flüssigkristallinen Phasen ausbilden. „Amorph“ bedeutet einen optisch isotropen Zustand. Solche Polymeren streuen weder das sichtbare Licht noch besitzen sie eine Doppelbrechung.

20 Die Verbindungen können auf an sich bekannte Weise durch Copolymerisation von Mesogen- und Farbstoff-haltigen Monomeren, durch polymeranaloge Reaktion oder durch Polykondensation hergestellt werden. Bevorzugt ist die radikalische Copolymerisation der Monomeren, d.h. der Monomeren mit mesogenen Gruppen einerseits und Farbstoff-haltigen Gruppen andererseits in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen
25 wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketonen wie Aceton und Cyclohexanon und/oder Amiden wie Dimethylformamid, in Gegenwart üblicher radikal-liefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azodiiso-butyronitril oder Benzoylperoxid bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 30 bis 130°C, vorzugsweise bei 40 bis 70°C, möglichst unter Wasser- und Luftausschluß. Die Reinigung kann durch Ausfällen bzw.
30 Umfällen der erhaltenen Seitenketten-copolymerisate aus ihren Lösungen, beispielsweise mit Methanol.

Während die Gruppen, die elektromagnetische Strahlung absorbieren können, in der Regel im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts absorbieren, besitzen die mesogenen Gruppen bislang bekannt gewordener Seitengruppenpolymerer ein deutlich kurzwelligeres Absorptionsmaximum, vorzugsweise bei Wellenzahlen um
5 33 000 cm^{-1} ; die erreichbaren Doppelbrechungsänderungen liegen unter 0,1. Die bisher beschriebenen Verfahren zur Speicherung von Information durch Doppelbrechungsänderungen sind regelmäßig als reversibel beschrieben worden, d.h. daß mit einer durch Licht oder Wärme hervorgerufenen Temperaturerhöhung die gespeicherte Information wieder gelöscht werden kann; die Verwendung von Licht kann dabei den
10 Vorteil der lokal begrenzten Lösbarkeit bieten, weswegen diese Variante manchmal bevorzugt ist. Die prinzipielle Lösbarkeit durch Zuführung von Energie in Form von Wärme beinhaltet natürlich gleichzeitig das Risiko mangelnder Thermostabilität der eingeschriebenen Information; in der Tat ist dies ein Nachteil des bislang bekannten Standes der Technik. Viele Verbindungen dieser Art besitzen also den
15 Nachteil, daß die eingeschriebenen Doppelbrechungen nicht temperaturstabil sind; bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur, wird die Doppelbrechung schwächer und verschwindet schließlich ganz. Vorteilhafte Informationsträger sind also solche, bei denen die Stabilität der eingeschriebenen Information möglichst temperaturunempfindlich ist.

20 Es wurde gefunden, daß überlegene Seitenkettenpolymere dann entstehen, wenn man die Seitenketten so auswählt, daß ihre Absorptionsmaxima einen definierten Abstand voneinander aufweisen. In diese neuen Polymeren läßt sich mit Licht Information einschreiben, die hoch thermostabil ist.

25 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Polymere, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200, vorzugsweise mindestens
30 500, und maximal 10 000, vorzugsweise maximal 9000 cm^{-1} voneinander entfernt sind.

Bevorzugte erfindungsgemäße Polymere tragen an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette davon abzweigende kovalent gebundene Seitengruppen der Formeln



5



worin

10 S^1, S^2 unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel oder NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

15 T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch $-O-$, $-NR^1-$ oder $-OSiR^1_2O-$ unterbrochen und/oder gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

n die Zahlen 2, 3 oder 4,

20 Q^1, Q^2 unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest,

A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung aufnehmen kann,

25 bedeuten mit der Maßgabe, daß die Absorptionsmaxima der Reste $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ mindestens 200, vorzugsweise mindestens 500 und maximal 10 000, vorzugsweise maximal 9000 cm^{-1} voneinander entfernt sind.

30 Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist die Erkenntnis, daß die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymeren umso besser sind, je ähnlicher die endständigen Gruppen $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ einander werden. Dies gilt insbesondere im Hinblick auf ihre elektronische Konfiguration. Die Übereinstimmung der Orbitalsymmetrie der beiden Gruppen soll groß, aber nicht 100 % sein. Durch die Anregung der längerwellig ab-

sorbierenden Gruppe in den ersten angeregten elektronischen (1S_0)-Zustand werden die Orbitalsymmetrien der Gruppen A und P näherungsweise antisymmetrisch.

Die Funktion der Reste T^1 und T^2 besteht in der Gewährleistung eines bestimmten Abstandes der Seitengruppenenden von der als Rückgrat wirkenden Kette. Sie werden deshalb auch „Spacer“ genannt.

Die Reste Q^1 und Q^2 verbinden die Endgruppen A bzw. P mit den Spacern T^1 bzw. T^2 , die ihrerseits über das Verbindungsglied S^1 bzw. S^2 die Verbindung zur Hauptkette herstellen. Das besondere der Gruppen Q^1 und Q^2 ist ihr Einfluß sowohl auf A und P einerseits als auch auf T^1 und T^2 andererseits. Den Resten Q^1 und Q^2 kommt deshalb ganz besondere Bedeutung zu: So kann eine Ähnlichkeit der Konfiguration, gepaart mit einer relativ ähnlichen Lage der Absorptionsmaxima von $-Q^1-A$ und $-Q^2-P$ beispielsweise dadurch erreicht werden, daß identische Reste A und P durch unterschiedliche Reste Q^1 und Q^2 unterschiedlich stark polarisiert werden.

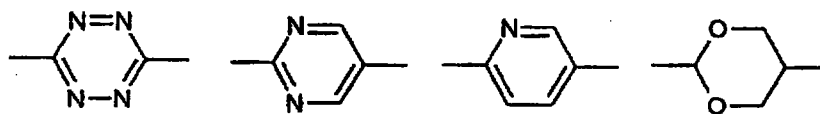
Bevorzugte Reste Q^1 und Q^2 umfassen unabhängig voneinander die Gruppen $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $(CH_2)_m$ mit $m = 1$ oder 2 , einen zweibindigen 6-Ring mit gegebenenfalls 1 bis 2 N-Atomen (wobei dann die Anknüpfung an die Reste T^1 und A bzw. T^2 und P über diese N-Atome erfolgt) und die Gruppe Z^1-X-Z^2 , worin

Z^1, Z^2 unabhängig voneinander die Gruppen $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$ oder die Gruppe $-(CH_2)_m-$ mit $m = 1$ oder 2 und

X den Naphthalinrest, einen 5- oder 6-gliedrigen cycloaliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Ring, die Gruppe $-(CH=CH)_m-$ mit $m = 1$ oder 2 oder eine direkte Bindung bedeuten:

Besonders bevorzugte Reste X umfassen 2,6-Naphthylen und 1,4-Phenylen und heterocyclische Reste der Strukturen

43



Steht X für ein 5-gliedriges Ringsystem, so kann dies carbocyclisch oder - bevorzugt - heteroaromatisch sein und bis zu 3 Heteroatome, vorzugsweise aus der Reihe S, N, O, enthalten. Geeignete Vertreter sind beispielsweise Thiophen, Thiazol, Oxazol, Triazol, Oxadiazol und Thiadiazol. Heterocyclen mit 2 Heteroatomen sind besonders bevorzugt.

Wenn X für die Gruppe $-(CH=CH)_m-$ steht, hat m vorzugsweise den Wert 1.

Steht X für eine direkte Bindung, gelangt man beispielsweise zu Oxalsäure- oder Harnstoffderivaten oder zu Carbamaten (Z ausgewählt aus Z^1 und Z^2).

Die bevorzugten Bedeutungen von Z^1-X-Z^2 sind Benzoessäureamid- und Benzoessäureesterreste des Typs $-O-C_6H_4-COO-$, $-O-C_6H_4-CO-NR^1-$, $-NR^1-C_6H_4-COO-$, $-NR^1-C_6H_4-CO-NR^1-$ sowie Fumarsäureester- und -amidreste des Typs $-OCO-CH=CH-OCO-$ und $-NR^1-CO-CH=CH-CO-NR^1-$.

Besonders bevorzugt stehen Q^1 für die Gruppen $-Z^1-C_6H_4-N=N-$ und Q^2 für die Gruppe $-Z^1-C_6H_4-CO-NH-$.

Die Gruppen $-Q^1-A$ sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 15 000 bis 28 000 cm^{-1} und die Gruppen $-Q^2-P$ sollen Absorptionsmaxima im Wellenzahlenbereich von 16 000 bis 29 000 cm^{-1} besitzen. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung werden A und P sowie Q^1 und Q^2 so definiert, daß die längerwellig absorbierende Einheit $-Q^1-A$, die kürzerwellig absorbierende Einheit $-Q^2-P$ genannt wird.

Bevorzugte Reste A und P umfassen ein- und mehrkernige Reste, wie z.B. Zimtsäure-, Biphenyl-, Stilben- und Azofarbstoffreste, Benzoessäureanilide oder Analoga heterocyclischer Art, vorzugsweise Monoazofarbstoffreste.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



5 worin

G einen einbindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest und

E einen zweibindigen aromatischen oder heterocyclischen Rest bedeuten.

10

Für E geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxycarbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

20

Für E geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxycarbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

25

30

Für G geeignete aromatische Reste enthalten vorzugsweise 6 bis 14 C-Atome im aromatischen Ring, der durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₆-C₁₀-Aryl-carbonylamino, Pyridylcarbonylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, C₆-C₁₂-Arylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

Für G geeignete heterocyclische Reste enthalten vorzugsweise 5 bis 14 Ringatome, von denen 1 bis 4 Heteroatome aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel sind, wobei das heterocyclische Ringsystem durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₁₂-Alkoxy, Hydroxy, Halogen (insbesondere F, Cl, Br), Amino, Nitro, Trifluormethyl, Cyan, Carboxy, COOR (R = C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyl), C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₁₂-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₆-C₁₂-Arylsulfonyl, Aminosulfonyl, C₁-C₆-Alkylaminosulfonyl, Phenylaminosulfonyl, Aminocarbonyl, C₁-C₆-Alkylaminocarbonyl, Phenylaminocarbonyl, C₁-C₄-Alkylamino, Di-C₁-C₄-alkylamino, Phenylamino, C₁-C₅-Acylamino, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, Mono- oder Di- C₁-C₄-alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄-Alkoxy-carbonylamino oder Trifluormethylsulfonyl ein- oder mehrfach substituiert sein kann.

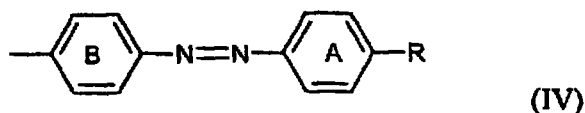
Sofern die Reste E oder G mehrfach substituiert sind, richtet sich die Anzahl der Substituenten jeweils nach der Anzahl der möglichen Substitutionspositionen, der Möglichkeit des Einbaus der Substituenten und den Eigenschaften der substituierten Systeme. Die Aryl- und Acylreste können gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Amino substituiert sein.

Besonders bevorzugte Reste -E-N=N-G enthalten entweder einen aromatischen Rest und einen heterocyclischen Rest (d.h. entweder E oder G sind aromatisch, der andere

Rest heterocyclisch) oder zwei aromatische Reste (d.h. sowohl E als auch G sind aromatisch).

Die bevorzugten Reste -E-N=N-G sind Azobenzolreste der Formel

5

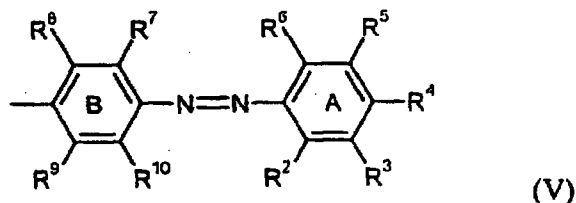


worin

- 10 R für Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino steht und die Ringe A und B zusätzlich substituiert sein können.

Besonders bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel

15



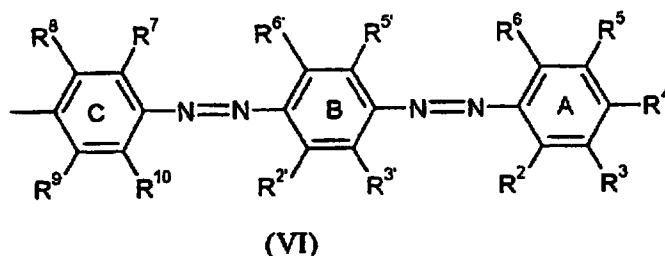
worin

- 20 R² bis R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methoxy, SO₂CH₃, SO₂CF₃, SO₂NH₂, N(CH₃)₂, vorzugsweise Nitro, Cyano oder p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido stehen mit der Maßgabe, daß mindestens einer dieser Reste ungleich Wasserstoff ist, und
- 25 R⁷ bis R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Methyl bedeuten.

Bei Mehrfachsubstitution des Rings A sind die 2,4- und 3,4-Positionen bevorzugt.

17

Andere bevorzugte Reste A und P entsprechen der Formel



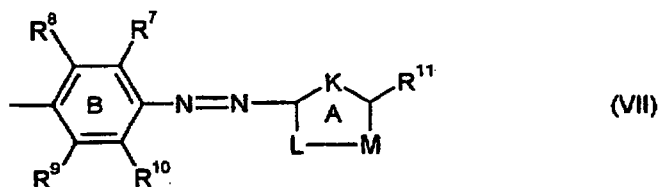
5 worin

R^2 bis R^6 und R^7 bis R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und

$R^{2'}$ bis $R^{6'}$ die Bedeutungen von R^2 bis R^6 - aber unabhängig von diesen - besitzen.

10

Andere bevorzugte Reste A bzw. P entsprechen der Formel



15 worin

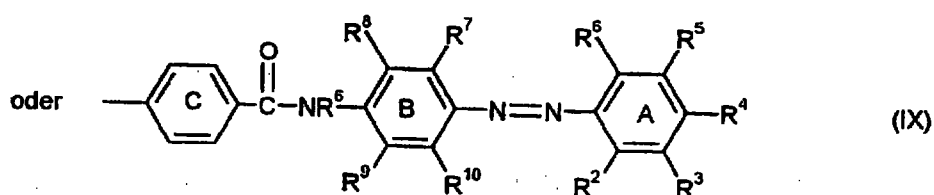
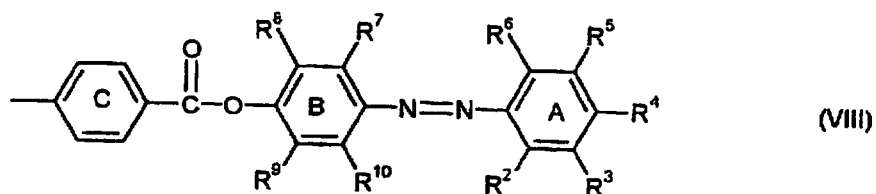
K, L, M unabhängig voneinander die Atome N, S, O oder gegebenenfalls $-CH_2-$ oder $-CH=$ bedeuten mit der Maßgabe, daß mindestens eines der Glieder K, L, M ein Heteroatom ist und der Ring A gesättigt ist oder 1 oder 2 Doppelbindungen enthält, und

20

R^7 bis R^{11} unabhängig voneinander die oben für R^7 bis R^{10} angegebenen Bedeutungen besitzen.

25 Der Ring A steht vorzugsweise für einen Thiophen-, Thiazol-, Oxazol-, Triazol-, Oxadiazol- oder Thiadiazolrest.

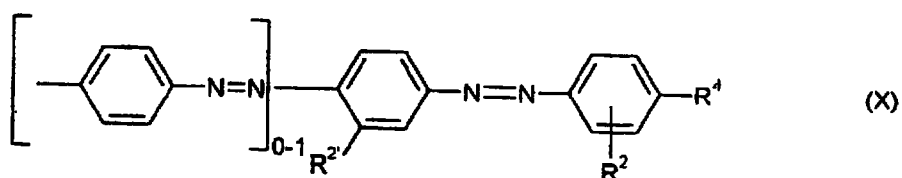
Bevorzugte Reste -Q¹-A und -Q²-P entsprechen den Formeln



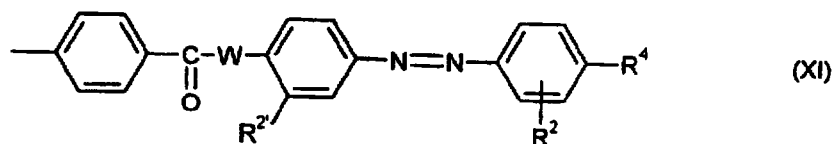
worin

10 R¹ bis R¹⁰ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Bevorzugte Gruppen A und P entsprechen den Formeln



und



worin

R^2 Wasserstoff oder Cyano,

$R^{2'}$ Wasserstoff oder Methyl,

5 W Sauerstoff oder NR^1 und

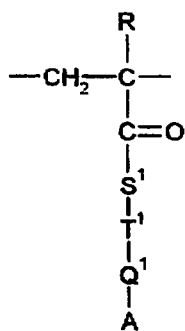
R^4 Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino bedeuten.

10 Den obigen Formeln gemeinsam ist, daß Substitutionen in 4-, 2,4- und 3,4-Position des Ringes A besonders bevorzugt sind.

Für diese bevorzugten Gruppen A und P bevorzugte Gruppen $-S^1-T^1-Q^1-$ bzw. $-S^2-T^2-Q^2-$ entsprechen den Formel $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ und $-OCH_2CH_2-NR^1-$.

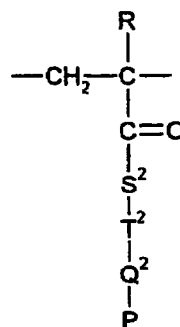
15

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Polymeren enthalten allein wiederkehrende Einheiten mit den Seitengruppen I und II, und zwar vorzugsweise solche der Formeln



(XII)

und



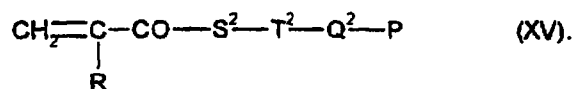
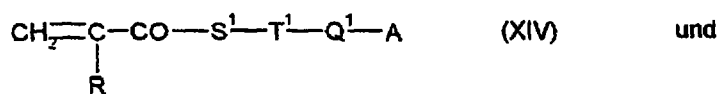
(XIII)

20

mit $R = H$ oder - vorzugsweise - Methyl.

25 Die entsprechenden bevorzugten Monomeren zur Einführung der Seitengruppen I und II entsprechen also den Formeln

20



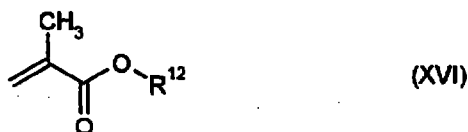
- 5 Die Seitengruppen (I) und (II) sind also vorzugsweise an (Meth-)Acryloylgruppen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-$ mit $\text{R} = \text{Wasserstoff}$ oder Methyl angebunden.

Vorzugsweise wird die Hauptkette der Seitengruppenpolymeren von Monomeren, die die Seitengruppen (I) tragen, von Monomeren, die die Seitengruppe (II) tragen und
 10 gegebenenfalls weiteren Monomeren gebildet, wobei insbesondere der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (I) aufweisen, 10 bis 95 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 70 Mol-%, der Anteil der Monomeren, die die Seitengruppe (II) aufweisen, 5 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 30 bis 80 Mol-%, und der Anteil der weiteren Monomeren 0 bis 50 Mol-% betragen, jeweils bezogen auf die Summe sämtlicher eingebauter
 15 Monomereinheiten.

Als „weitere“ wiederkehrende Einheiten kommen alle Bausteine in Betracht, die sich chemisch in das Seitengruppenpolymer einbauen lassen. Sie dienen im wesentlichen lediglich dazu, die Konzentration der Seitengruppen I und II im Polymer zu verringern
 20 und bewirken also quasi einen „Verdünnungs“effekt. Im Falle von Poly(meth-)acrylaten umfassen die „weiteren“ Monomeren ethylenisch ungesättigte copolymerisierbare Monomere, die bevorzugt α -substituierte Vinylgruppen oder β -substituierte Allylgruppen tragen, bevorzugt Styrol; aber auch beispielsweise kernchlorierte und -alkylierte bzw. -alkenylierte Styrole, wobei die Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome und die Alkenylgruppen 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten können, wie z.B.
 25 Vinyltoluol, Divinylbenzol, α -Methylstyrol, tert.-Butylstyrole, Chlorstyrole; Vinyl-ester von Carbonsäuren mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt Vinylacetat; Vinylpyridin, Vinylnaphthalin, Vinylcyclohexan, Acrylsäure und Methacrylsäure und/oder ihre Ester (vorzugsweise Vinyl-, Allyl- und Methallylester) mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, ihre Amide und Nitrile, Maleinsäureanhydrid.
 30

-halb- und -diester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoholkomponente, -halb- und -diamide und cyclische Imide wie N-Methylmaleinimid oder N-Cyclohexylmaleinimid; Allylverbindungen wie Allylbenzol und Allylester, wie Allylacetat, Phthalsäurediallylester, Isophthalsäurediallylester, Fumarsäurediallylester, Allylcarbonate, Diallylcarbonate, Triallylphosphat und Triallylcyanurat.

Bevorzugte „weitere“ Monomere entsprechen der Formel



worin

R¹² für einen gegebenenfalls verzweigten C₁-C₆-Alkylrest oder einen wenigstens einen weiteren Acrylrest enthaltenden Rest steht.

Die erfindungsgemäßen Polymeren können auch mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (I) fällt, oder mehr als eine Seitengruppe, die unter die Definition von (II) fällt, oder mehrere Seitengruppen sowohl der Definition von (I) als auch von (II) enthalten.

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

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen im allgemeinen ein als Gewichtsmittel bestimmtes Molekulargewicht von 3 000 bis 2 000 000, vorzugsweise 5 000 bis 1 500 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (geeicht mit Polystyrol).

21

Die Strukturelemente mit hoher Formanisotropie und hoher Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit sind die Voraussetzung für hohe Werte der optischen Anisotropie. Durch die Struktur der Polymeren werden die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Strukturelemente (I) und (II) so eingestellt, daß die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnungszustände unterdrückt wird und optisch isotrope, transparente nichtstreuende Filme hergestellt werden können. Andererseits sind die zwischenmolekularen Wechselwirkungen dennoch stark genug, daß bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht ein photochemisch induzierter, kooperativer, gerichteter Umorientierungsprozeß der Seitengruppen bewirkt wird.

10

In die optisch isotropen, amorphen erfindungsgemäßen Polymeren lassen sich durch Bestrahlung mit polarisiertem Licht extrem hohe Werte der optischen Anisotropie induzieren. Die gemessenen Werte der Doppelbrechungsänderung Δn liegen zwischen 0,05 und 0,8.

15

Als Licht wird vorzugsweise linear polarisiertes Licht verwendet, dessen Wellenlänge im Bereich der Absorptionsbande der Seitengruppen liegt.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polymere, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen Δn von über 0,15, vorzugsweise über 0,2, insbesondere über 0,4 eingeschrieben werden können. Die Bestimmung des Wertes Δn soll dabei, wie nachfolgend beschrieben, erfolgen:

25

Zunächst bestimmt man an den beiden Homopolymerisaten jeweils das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max 1}$ bzw. $\lambda_{\max 2}$. Durch Bestrahlen eines Films des zu testenden Copolymerisats mit linear polarisiertem Licht einer Wellenlänge von $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2$ erzeugt man eine Doppelbrechungsänderung. Dazu werden die Proben in Richtung der Flächennormalen mit polarisiertem Licht bestrahlt. Die Leistung der Lichtquelle soll 1 000 mW/cm² betragen; für den Fall, daß das Copolymerisat unter diesen Bedingungen zerstört wird, setzt man die Leistung der Lichtquelle in 100 mW-Stufen solange herab, bis das Copolymerisat durch die Bestrahlung nicht mehr zerstört wird. Die Bestrahlung wird fortgeführt, bis sich die Doppelbrechung nicht mehr ändert. Die

30

23

Messung der erzeugten Doppelbrechungsänderung erfolgt mit einer Auslesewellenlänge von $[(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}) : 2] + 350 \pm 50 [\text{nm}]$. Die Polarisation des Meßlichts soll einen Winkel von 45° , relativ zur Polarisationsrichtung des einschreibenden Lichts, bilden.

5

Die Herstellung der Seitengruppenmonomeren und ihre Polymerisation können nach literaturbekannten Verfahren durchgeführt werden; vgl. beispielsweise Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) und Liq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297, DE-OS 28 31 909 und 38 08 430. Die erfindungsgemäßen Polymeren werden im allgemeinen durch radikalische Copolymerisation der Monomeren in geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Xylol, aromatischen Halogenkohlenwasserstoffen wie Chlorbenzol, Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ketonen wie Aceton oder Cyclohexanon, und/oder Dimethylformamid in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azobis(isobutyronitril) oder Benzoylperoxid, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel bei 30 bis 130°C , vorzugsweise bei 40 bis 70°C , möglichst unter Wasser- und Luftausschluß hergestellt. Die Isolierung kann durch Ausfällen mit geeigneten Mitteln, z.B. Methanol erfolgen. Die Produkte können durch Umfällen, z.B. mit Chloroform/Methanol gereinigt werden.

20

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also ein Verfahren zur Herstellung der Seitengruppenpolymeren durch Copolymerisation der entsprechenden Monomeren.

25

Die Polymeren werden in Schichten verarbeitet, deren Dicke 0,1 bis $500 \mu\text{m}$, bevorzugt 1 bis $30 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt 2 bis $10 \mu\text{m}$ beträgt. Sie lassen sich aus Lösung gießen, rakeln, tauchen, spincoaten. Sie können selbsttragende Filme bilden. Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

30

Die Herstellung isotroper Filme gelingt, ohne daß aufwendige Orientierungsverfahren unter Nutzung externer Felder und/oder von Oberflächeneffekten notwendig sind. Sie lassen sich durch Spincoating, Tauchen, Gießen oder andere technologisch leicht beherrschbare Beschichtungsverfahren auf Unterlagen aufbringen, durch Pressen oder
5 Einfließen zwischen zwei transparente Platten bringen oder einfach als selbsttragende Filme durch Gießen oder Extrudieren herstellen. Solche Filme lassen sich durch schlagartiges Abkühlen, d.h. durch eine Abkühlungsrate von > 100 K/min, oder durch rasches Abziehen des Lösungsmittels auch aus flüssig-kristallinen Polymeren herstellen, die Strukturelemente im beschriebenen Sinne enthalten.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Filme (sowohl selbsttragende als auch solche in Form von Beschichtungen) aus den beschriebenen Polymeren sowie mit diesen Filmen beschichtete Träger.

15

Die erfindungsgemäßen Seitengruppenpolymeren sind im glasartigen Zustand der Polymeren optisch isotrop, amorph, transparent und nicht-lichtstreuend und können selbsttragende Filme bilden.

20

Vorzugsweise werden sie aber auf Trägermaterialien, beispielsweise Glas oder Kunststofffolien, aufgebracht. Dies kann durch verschiedene an sich bekannte Techniken geschehen, wobei das Verfahren danach ausgewählt wird, ob eine dicke oder dünne Schicht gewünscht wird. Dünne Schichten können z.B. durch Spincoaten oder Rakeln aus Lösungen oder der Schmelze, dickere durch Füllen von vorgefertigten Zellen, Schmelzpressen oder Extrudieren erzeugt werden.

25

Die Polymeren lassen sich zur digitalen oder analogen Datenspeicherung im weitesten Sinne, beispielsweise zur optischen Signalverarbeitung, zur Fourier-Transformation und -Faltung oder in der kohärenten optische Korrelationstechnik, verwenden. Die laterale Auflösung wird durch die Wellenlänge des Einschreibelichts begrenzt. Sie
30 erlaubt eine Pixelgröße von 0,45 bis 3 000 μm , bevorzugt ist eine Pixelgröße von 0,5 bis 30 μm .

Diese Eigenschaft macht die Polymeren zur Verarbeitung von Bildern und zur Informationsverarbeitung mittels Hologrammen besonders geeignet, deren Reproduktion durch Ausleuchten mit einem Referenzstrahl erfolgen kann. Analog läßt sich das Interferenzmuster zweier monochromatischer kohärenter Lichtquellen mit konstanter Phasenbeziehung speichern. Entsprechend lassen sich dreidimensionale holographische Bilder speichern. Das Auslesen erfolgt durch Beleuchtung des Hologramms mit monochromatischem, kohärentem Licht. Durch den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Vektor des Lichts und der damit verbundenen Vorzugsrichtung im Speichermedium läßt sich eine höhere Speicherdichte als bei einem rein binären System erzeugen. Bei der analogen Speicherung können Werte der Grauskala kontinuierlich und orts aufgelöst eingestellt werden. Das Auslesen analog gespeicherter Information geschieht im polarisierten Licht, wobei man je nach Stellung der Polarisatoren das positive oder das negative Bild hervorholen kann. Hierbei kann einerseits der durch die Phasenverschiebung von ordentlichem und außerordentlichem Strahl erzeugte Kontrast des Films zwischen zwei Polarisatoren genutzt werden, wobei die Ebenen des Polarisators vorteilhaft einen Winkel von 45° zur Polarisationsebene des Einschreiblichts bilden und die Polarisationsebene des Analysators entweder senkrecht oder parallel zu der des Polarisators steht. Eine andere Möglichkeit besteht in der Detektion des durch induzierte Doppelbrechung verursachten Ablenkungswinkels des Leselichts.

Die Polymeren lassen sich als optische Komponenten verwenden, die passiv sein oder aktiv schaltbar sein können, insbesondere für holografische Optiken. So kann die hohe lichtinduzierte optische Anisotropie zur elektrischen Modulierung der Intensität und/oder des Polarisationszustandes von Licht genutzt werden. Entsprechend kann man aus einem Polymerfilm durch holografische Strukturierung Komponenten herstellen, die Abbildungseigenschaften haben, die mit Linsen oder Gittern vergleichbar sind.

Die Schichten lassen sich zur seriellen Aufzeichnung von lichtübertragenden Daten jeder Art verwenden, insbesondere von Bildern im medizinischen Bereich.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist also die Verwendung der optisch anisotropen Substrate in der Informationstechnik, insbesondere als Bauelemente zum Speichern und zur Verarbeitung von Informationen, vorzugsweise von Bildern, und als holographisches Aufzeichnungsmaterial.

5

Die Prozentangaben in den nachfolgenden Beispielen beziehen sich - falls nicht anders angegeben - jeweils auf das Gewicht.

10

Beispiele

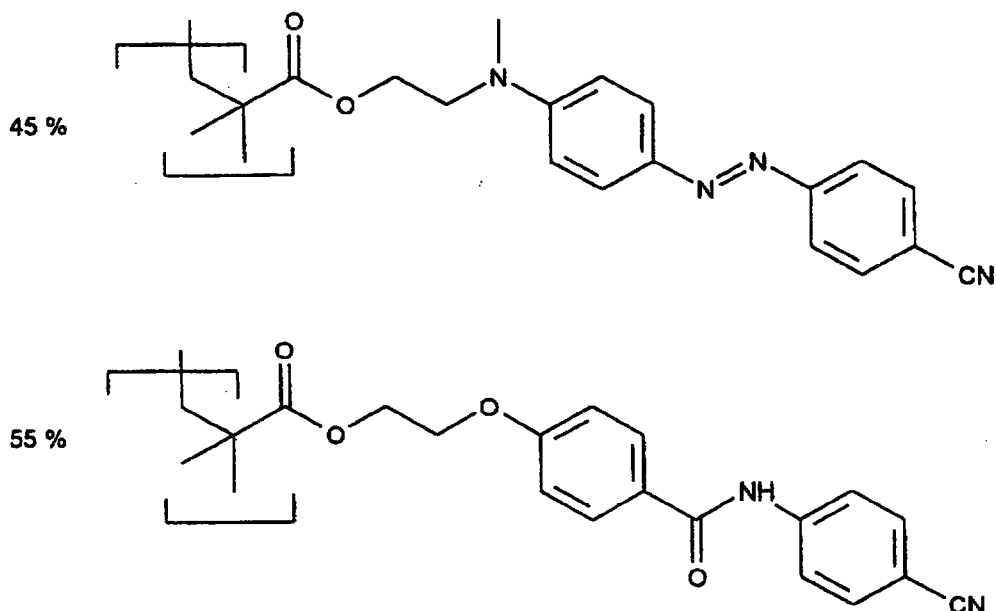
Beispiel 1

5

1.1 Vorbelichtung

Glasplättchen mit den Abmessungen 2x2cm wurden mit einer Lösung des Polymers mit wiederkehrenden Einheiten folgender Formeln durch Spincoaten beschichtet:

10



15 Um eine möglichst homogene Vorbelichtung zu erreichen, wurden diese an einem handelsüblichen Leuchtkasten (Planilux, Typ LJ-S, Lichtquelle: 2 Leuchtstoffröhren (Leistung: je 15 Watt) mit nachgeschaltetem Folienpolarisator) vorbelichtet (Abstand: 2 cm) und danach die Transmissionwerte zwischen gekreuzten Polarisatoren bestimmt. Man erhielt nach 1 Stunde Vorbelichtung 7.6 %, nach 2 Stunden 13.7 % Transmission.

20

1.2. Einschreib- und Meßaufbau.

Zur Messung der eingeschriebenen Doppelbrechung dient ein Aufbau bestehend aus einem linear polarisierten He-Ne-Laser mit nachfolgender Aufweitoptik, Probenhalter, drehbarem Polarisationsfilter sowie einer Ulbricht-Kugel mit angeschlossenem Photozellen-Powermeter. Die eingeschriebenen Proben werden bezüglich der Polarisationsrichtung des He-Ne-Lasers so ausgerichtet, daß der Winkel zur Polarisationsrichtung des einschreibenden Lasers 45° beträgt. Die Durchlaßrichtung des Polarisationsfilters liegt senkrecht zur Richtung des probenden He-Ne-Lasers. In dieser Konfiguration wird die transmittierte Laserleistung als Funktion der Einschreibleistung auf dem entsprechenden Probenfeld ermittelt. Zur Normierung dient eine zusätzliche Messung der Durchlaßleistung an einer nichtbeschriebenen Probenstelle bei „offener“ Stellung des Polarisationsfilters.

1.3 Einschreiben

Eingeschrieben werden ebene Flächen (Flatfields) mit dem vorstehend beschriebenen Rekorderaufbau. Die Polarisationsrichtung des Einschreiblasers lag dabei senkrecht zur Durchlaßrichtung des zum Vorbelichten verwendeten Folienpolarisators. Die Daten des Einschreibaufbaus sind:

Laserquelle: Ar-Ionenlaser, linear polarisiert,
Single Line-Betrieb, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$
Laserleistung in der Bildebene max 280 mW
Laserspotgröße 7-8 μm
Pixelgröße (Zeilenabstand) 5.4 μm
Scanlänge 7.41 mm
Scanhöhe 5.82 mm
Scangeschwindigkeit (in Zeilenrichtung) 0.6 bis 23.8 m/sec

Die Belichtungsenergie in der Bildebene wird sowohl durch die Laserleistung in der Bildebene als auch durch die Scangeschwindigkeit bestimmt.

Man erhält folgende Änderung der Transmission mit der Energie des einschreibenden Lichts (Scangeschwindigkeit 23.8 m/sec; T = Probentransmission in %; E = Einschreibenergie in [10^6 mJ/m²]) (s. Fig. 1).

- 5 Aus den Meßdaten lassen sich folgende Kenndaten ableiten:

Totaler Dichtehub im Einschreibebereich	$\delta D = 0,9$
Gradation im "linearen" Kurventeil	$g = 1,9$
Energiedichte zur Erzielung von δD	$E = 1,3 \times 10^6$ mJ/m ²

10

Die eingeschriebenen Informationen sind beim Lagern bei Raumtemperatur stabil.

Beispiele 2-20

- 15 Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymeren ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

In den Tabellen 1, 2, 3 und 4 bedeuten:

20

R	den Substituenten entsprechend der Formeln 2, 3, 4 oder 5,
λ	die Wellenlänge maximaler Absorption,
Δn	die in einem ersten Prozeß eingebrachte Doppelbrechungsänderung,
x	den Gehalt der Antennenkomponente im Copolymeren,
25 E	die Energie zum Einschreiben und
ϵ	die optische Dichte bei der Einschreibwellenlänge von 514 nm.

Wiederkehrende Einheiten:

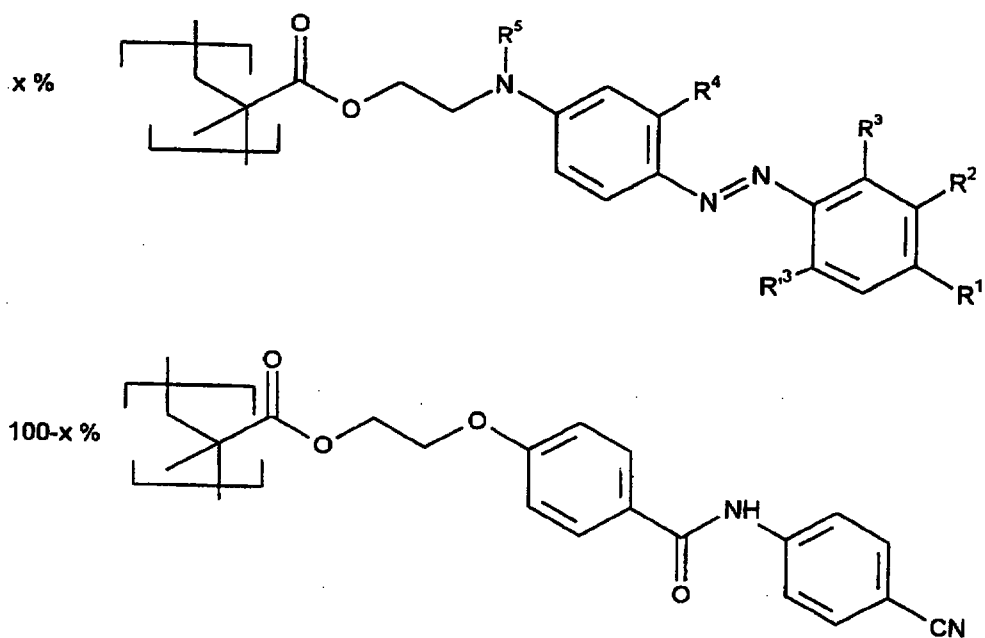


Tabelle 1

	R ¹	R ²	R ³	R ^{3'}	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	n	Tg	E	ϵ
2	CN	CN	H	H	CH ₃	Et	490	0.043	50	142	1.3	3.36
3	CN	H	H	H	H	Me	472	0.029	45	141	1.6	3.19
4	CN	H	CN	H	H	Me	490	0.077	50	144	1.8	2.5
5	NO ₂	H	Cl	H	H	Me	490	0.057	49	129	1.9	1.8
6	NO ₂	H	H	H	H	Et	484	0.060	48.5	124	2	1.76
7	NO ₂	H	H	H	H	Me	469	0.116	44	136	2.1	3
8	NO ₂	H	H	H	H	Et	502	0.022	50	131	2.3	3.4
9	CH ₃	H	CN	CN	H	Me	483	0.029	51	130	2.4	3.38
10	CN	H	H	H	H	Me	436	0.074	58	138	2.7	2.13
11	CN	H	H	H	CH ₃	Et	488	0.03	50	134	2.8	3.43
12	OCH ₃	H	H	H	H	Me	403	0.048	75	118	3.6	0.24
13	Cl	H	H	H	H	Me	412	0.042	60	99	3.7	0.52
14	CN	H	H	H	H	Me	452	0.057	75	133	4.1	1.75
15	Br	H	H	H	H	Me	416	0.016	52	137	4.2	1.51
16	CH ₃	H	H	H	H	Me	408	0.05	40	133	4.3	0.57
17	OCH ₃	H	Cl	H	H	Me	414	0.032	50	133	4.3	0.3
18	OCH ₃	H	H	H	H	Me	407	0.079	45	128	4.5	0.2
19	OCH ₃	H	H	H	H	Me	406	0.041	60	123	4.5	0.24
20	OCH ₃	H	H	H	H	Me	410	0.028	28	132	5.7	0.19

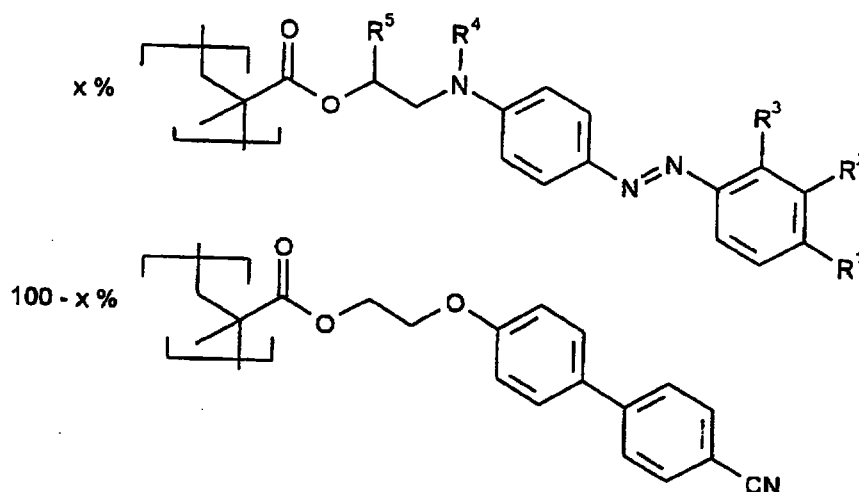
5 **Beispiele 21 - 30**

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymeren ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

32

**Tabelle 2**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	x	E	ϵ
21	CN	H	H	Me	H	439	0,027	60	1.2	-
22	CN	H	CN	Me	H	502	0,038	40	1.4	3,34
23	CN	CN	H	Me	H	482	0,032	40	2.3	2.24
24	CN	H	H	Et	Me	446	0,023	40	2.3	1.7
25	CF ₃	H	H	Me	H	420	0,041	40	2.4	0.6
26	SO ₂ CF ₃	H	H	Me	H	460	0,096	40	2.5	1.91
27	OCH ₃	H	H	Me	H	407	0,034	40	3.4	0.2
28	CN	H	H	Me	H	450	0,029	40	4.5	-
29	CN	H	H	Me	H	450	0,024	40	4.8	-
30	OCH ₃	H	H	Me	H	412	0,014	60	6.6	0.18

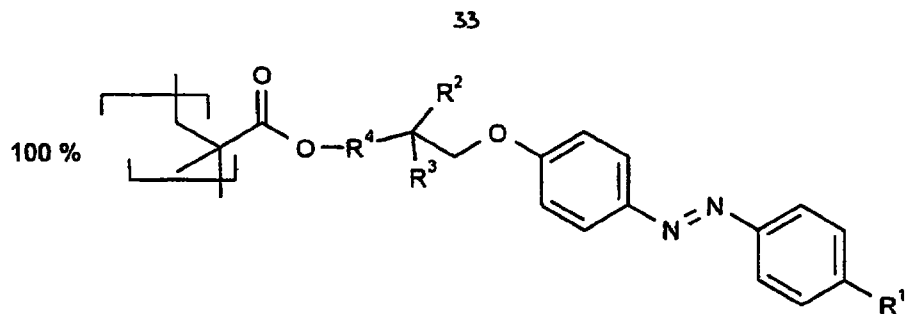
5

Beispiele 31 und 32

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymers ein Homopolymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

**Tabelle 3**

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ	n	x	E	ϵ
31	CN	Me	H	-	365	0.055	100	3.5	0.2
32	CN	Me	Me	CH ₂	365	0.042	100	3.8	0.2

5

Beispiele 33 - 36

Setzt man an Stelle des in Beispiel 1 eingesetzten Polymers ein Polymer mit den unten angegebenen wiederkehrenden Einheiten ein und verfährt im übrigen wie in Beispiel 1 angegeben, so findet man:

10

Bedeutung der Tabellen-Werte siehe Beispiel 2:

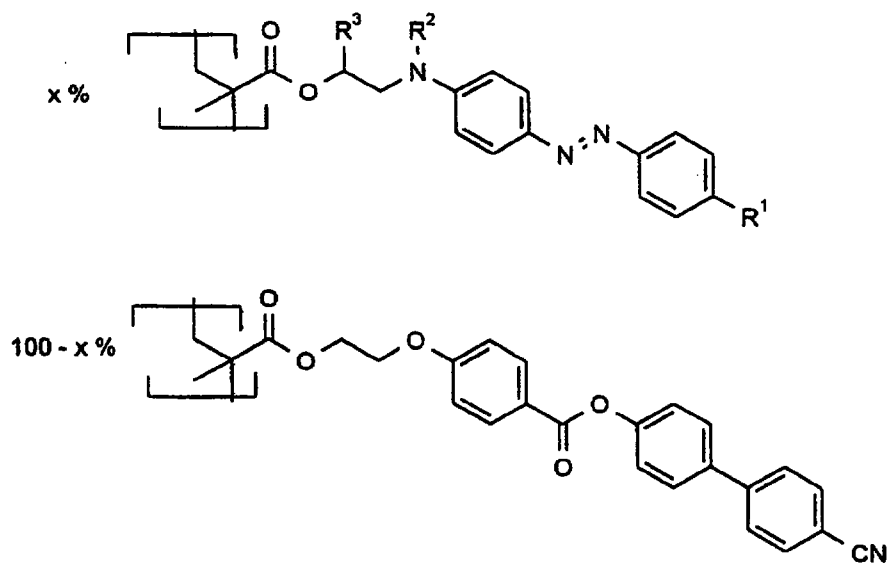


Tabelle 4

	R ¹	R ²	R ³	λ	Δn	x	E	ϵ
33	CN	Et	Mc	443	0,042	60	1,6	1,1
34	CN	Et	Mc	444	0,039	50	1,8	1,1
35	CN	Et	Mc	446	0,067	40	2,2	0,79
36	CF ₃	Mc	H	420	0,032	60	2,2	0,4
37	CF ₃	Me	H	420	0,022	70	3,3	0,4

Beispiel 38

5

Eine Probe, hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wird folgendem Testzyklus unterworfen:

- 10 38.1 Vorbelichten der Probe am Leuchtkasten mit nachgeschalteter Polarisationsfolie (Belichtungszeit : 1 Stunde)
- 38.2 Einschreiben mit dem Rekorderaufbau bei verschiedenen Laserleistungen mit Polarisation des Schreiblasers senkrecht zur Polarisation der Vorbelichtung
- 15 38.3 Erneute Belichtung der eingeschriebenen Probe am Leuchtkasten mit nachgeschalteter Polarisationsfolie, wobei die Durchlaßrichtung des Polarisators die gleiche ist, wie bei der ersten Vorbelichtung (Belichtungszeit: 7-8 Stunden)
- 38.4 Einschreiben mit dem Rekorder-Aufbau unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben.

20 Transmission der Probe nach erneuter Vorbelichtung (s. Fig. 2)

Abb. 2: Probentransmission T in [%] nach erneuter Vorbelichtung in Abhängigkeit von E [10⁶ mJ/m²]:

25 Transmission an Stellen, an denen keine thermischen Strukturen eingeschrieben wurden: gefüllte Vierecke

Transmission an Stellen, an denen beim Einschreibprozeß thermische Strukturen erzeugt wurden: offene Vierecke

5 Abb. 3: Transmission der Probe nach erneutem Einschreiben in [%] in Abhängigkeit von E
[10^6 mJ/m^2]

unmittelbar nach dem Einschreiben: offene Vierecke

Ausgangssituation nach der „Löschbelichtung“: gefüllte Vierecke (s. Fig. 3)

Fazit:

10 Die eingeschriebenen Muster sind durch erneute Vorbelichtung an den Stellen, an denen keine thermischen Strukturen erzeugt wurden, vollständig löschar. Thermisch eingeschriebene Strukturen bleiben jedoch nach der Löschbelichtung erhalten und verringern durch Streuung die Proben­transmission an den entsprechenden Stellen.

15 Bei erneutem Schreiben ist das Verhalten der Probe äquivalent zum ursprünglichen Einschreibtest, was durch folgende Abbildung 4 verdeutlicht wird (s. Fig. 4).

Abb. 4: Normierte Proben­transmission T [%] in Abhängigkeit von der Einschreib-energie
20 E in [10^6 mJ/m^2]

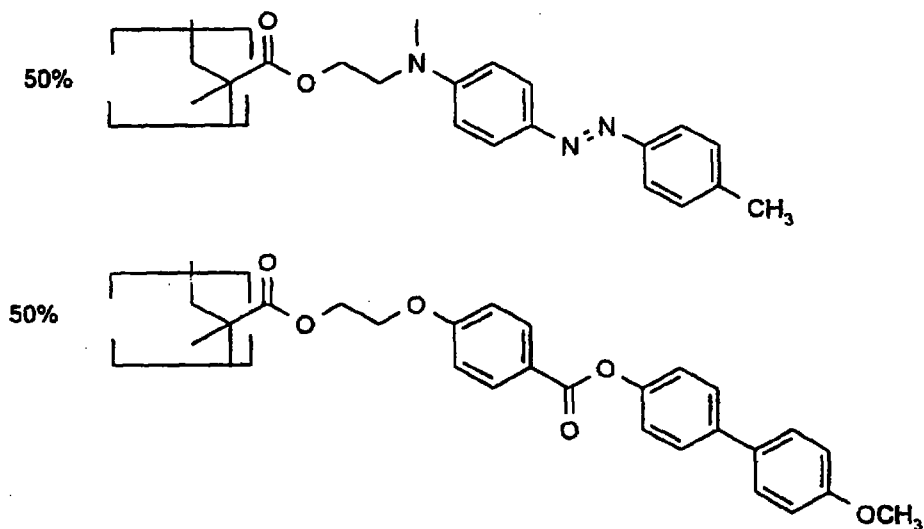
Nach dem ersten Einschreiben: gefüllte Vierecke

Nach dem zweiten Einschreiben: offene Vierecke

25 **Beispiel 39**

Zwei Proben, hergestellt wie in Beispiel 1, aber aus einem Polymer mit wiederkehrenden Einheiten der Formeln

36



werden wie in Beispiel 1 beschrieben vorbelichtet, und zwar eine Probe bis zu einer Transmission von 49 %, die andere bis zu 61 %. Man verfährt weiter wie in Beispiel 1 beschrieben und erhält die in der folgenden Abbildung 5 dargestellte Abnahme der Transmission in [%] mit zunehmender Einschreibenergie E in [10^6 mJ/m^2] (s. Fig. 5).

Meßwerte aus Einschreibtest „49 %-Transmission“: gefüllte Vierecke

Meßwerte aus Einschreibtest „61 % Transmission“: offene Vierecke

Beispiel 40 Herstellung der Polymerisate**1.1** Herstellung der Monomeren**5** 1.1.1 aus Methacrylchlorid

100 g N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin werden in 100 ml Chloroform gelöst. Man gibt bei 40°C unter Rühren tropfenweise 182,6 g Triethylamin und 137,2 g Methacrylchlorid langsam hinzu und rührt bei 40°C über Nacht.
10 Danach versetzt man die Reaktionslösung mit 500 ml Chloroform und schüttelt 5 mal mit je 200 ml Wasser aus. Die organische Phase wird über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet, mit Kupfer(I)chlorid versetzt und nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Der Methacrylester des Hydroxyethylanilins geht bei 127-130°C/55 mbar als
15 wasserklare Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 49,5 g.

1.1.2 aus Methacrylsäure

In eine Lösung aus 100 ml N-Methyl-N-(2-hydroxyethyl)-anilin, 265 ml Methacrylsäure und 26,5 g Hydrochinon in 398 ml Chloroform werden bei Raumtemperatur unter Rühren 50 ml konz. Schwefelsäure getropft. Nach dem Stehen über Nacht wird aufgeheizt und das Reaktionswasser azeotrop entfernt.
20 Nach dem Abkühlen wird mit konzentrierter wäßriger Sodalösung ein pH von 7 bis 8 eingestellt, und das Produkt wird aus dieser Lösung durch
25 Ausschütteln mit Ether extrahiert. Man verfährt wie oben angegeben weiter und erhält eine Ausbeute von 56 g.

1.1.3 Monomer mit der Endgruppe -A

30 7,15 g 2,4-Dicyanoanilin werden bei 0 bis 5°C in einer Lösung aus 100 ml Eisessig, 20 ml Phosphorsäure und 7,5 ml Schwefelsäure mit 24 g Nitrosylschwefelsäure diazotiert und 1 h nachgerührt. Man gibt die Reaktionsmischung zu einer Lösung von 15,3 g N-Methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-

anilin und 1,5 g Harnstoff in 60 ml Eisessig, wobei die Temperatur auf 10°C gehalten wird. Nach kurzem Nachrühren wird die Reaktionsmischung mit Soda auf einen pH-Wert von 3 gestellt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 14,4 g eines roten Feststoffs, der ohne weitere Reinigung weiter verwendet wird.

1.1.4 Monomer mit der Endgruppe -P

Zu einer Lösung von 33 g 4-(2-Methacryloyloxy)-ethoxy-benzoesäurechlorid in 100 ml Dioxan werden 27,6 g 4-Amino-2',4'-dicyano-azobenzol in 500 ml Dioxan gegeben, 2 h gerührt und das Produkt durch Eingießen der Lösung in 2 l Wasser gefällt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Dioxan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 30,4 g an orangeroten Kristallen mit einem Fp. von 215- 217°C.

1.2 Herstellung des Copolymerisats

2,7 g Monomer 1.1.3 und 5,19 g Monomer 1.1.4 werden in 75 ml DMF unter Argon als Schutzgas mit 0,39 g Azobis(isobutyronitril) als Polymerisations-initiator bei 70°C zur Polymerisation gebracht. Nach 24 h wird filtriert, das DMF abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung nicht umgesetzter Monomere mit Methanol ausgekocht und bei 120°C im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 7,18 g eines amorphen Copolymerisats mit einer Glasübergangstemperatur von 144°C, dessen optische Eigenschaften in Beispiel 42.5 angegeben sind.

Zur Herstellung weiterer Copolymerisate verfährt man analog.

Beispiel 41 Variation des Abstands der Absorptionsmaxima

Herstellung der Meßproben: 2 x 2 cm große Glasplättchen der Dicke 1.1 mm werden in einem Spincoater (Bauart Süss RC 5) placiert und mit 0,2 ml einer Lösung von 150 g der nachfolgend angegebenen Polymerisate in 1 l absolutem Tetrahydrofuran bei 2000 U/min in 10 sec beschichtet. Die Schicht ist 0,9 µm dick, transparent und

amorph. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erscheint die Fläche bei Tageslicht gleichmäßig dunkel. Anzeichen für polarisierende Bereiche werden nicht beobachtet.

Die Meßplättchen werden mit einem Ar-Ionen Laser mit einer Leistung von
5 250 mW/cm² bei einer Wellenlänge von 514 nm belichtet, wobei sich eine Doppelbrechung aufbaut. Die maximal erreichbare Doppelbrechung Δn in der Polymerschicht wird in zwei Schritten bestimmt:

Zuerst wird der maximale induzierbare Gangunterschied $\Delta\lambda$, der zwischen gekreuzten
10 Polarisatoren eine Aufhellung erzeugt, durch eine Messung mit einem Ehringhaus-Kompensator bestimmt. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch die Kompensation der Aufhellung. Dies geschieht durch Drehung eines in den Strahlengang gebrachten Quarzkristalls, der die optische Weglänge und damit den Gangunterschied ändert. Man ermittelt nun den Gangunterschied, bei dem die Aufhellung vollständig kompensiert wird. Die Messung muß mit Licht einer Wellenlänge vorgenommen werden, die
15 außerhalb des Absorptionsbereichs der Verbindungen liegt, um Resonanzeffekte zu vermeiden. In der Regel genügt ein He-Ne-Laser der Emissionswellenlänge 633 nm, bei langwelligen Absorptionen wird mit Licht eines Diodenlasers der Wellenlänge 820 nm gemessen. Die verwendete Auslesewellenlänge ist in den folgenden Tabellen
20 unter der Spaltenüberschrift „ λ “ angegeben.

In einem zweiten Schritt wird die Schichtdicke des Polymers mit einem mechanisch wirkenden Schichtdickenmeßgerät (Alphastep 200; Hersteller: Tencor Instruments)
gemessen.

25

Die Doppelbrechungsänderung Δn wird aus dem Quotienten des Gangunterschieds $\Delta\lambda$ und der Schichtdicke d bestimmt:

$$\Delta n = \frac{\Delta\lambda}{d}$$

30

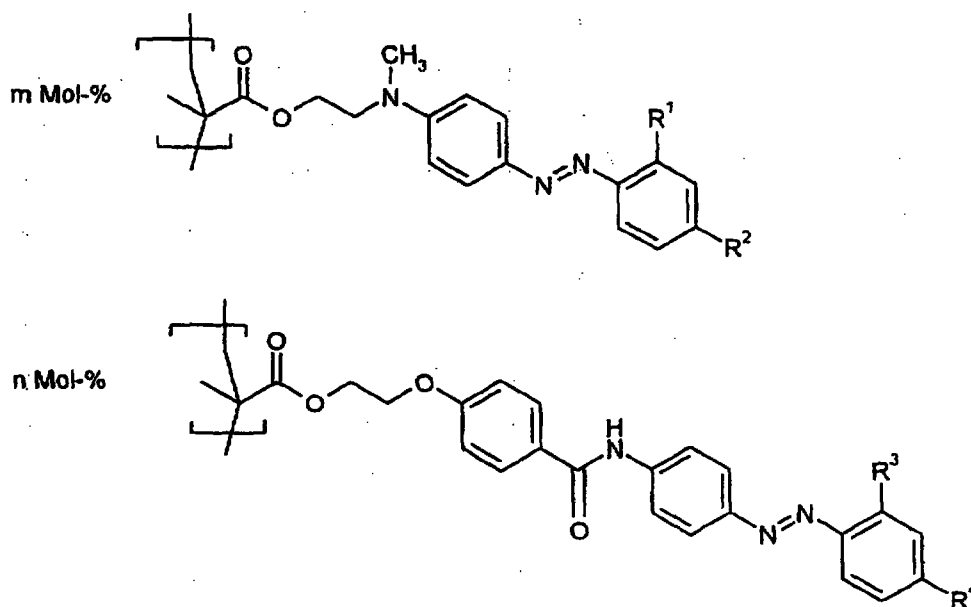
Die Bestimmung der Absorptionsmaxima geschieht durch Auswerten der UV/Vis-Absorptionsspektren. Bei extremen Mischungen kann es vorkommen, daß nur noch ein Peak auswertbar ist. In solchen Fällen muß man den nicht ablesbaren Wert mit dem aus dem entsprechenden 1:1-Copolymerisat substituieren.

5

Zur Herstellung der Verbindungen und Messung der Daten verfährt man in den folgenden Beispielen analog.

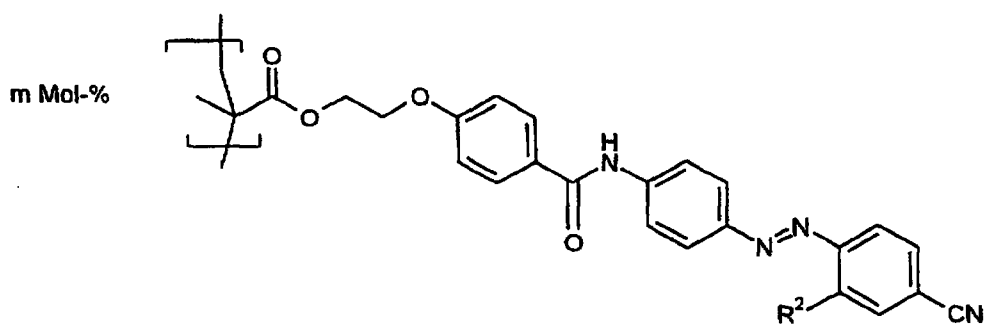
Man erhält für den Fall $T^1=T^2$; $Q^1 \neq Q^2$, $A \neq P$:

10

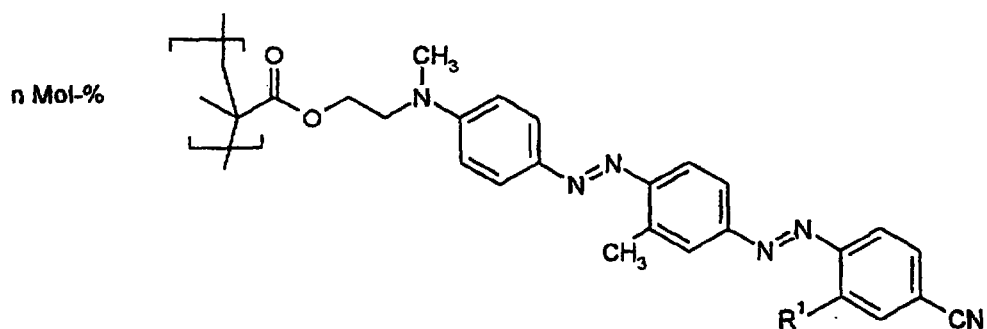


Formel 2

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	n	m	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1=H; R^2=CN; R^3=CN; R^4=CN$								
41.1	22 900	25 300	2 600	0,110	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN; R^3=H; R^4=CN$								
41.2	20 300	27 100	6 800	0,183	60	40	60	633
41.3	20 400	26 700	6 300	0,136	40	60	60	633
$R^1=H; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=CN$								
41.4	21 400	27 000	5 600	0,176	40	60	60	633
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=CN; R^4=CN$								
41.5	19 300	25 600	6 300	0,190	70	30	250	820
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=NO_2$								
41.6	18 000	26 700	8 700	0,106	70	30	250	820

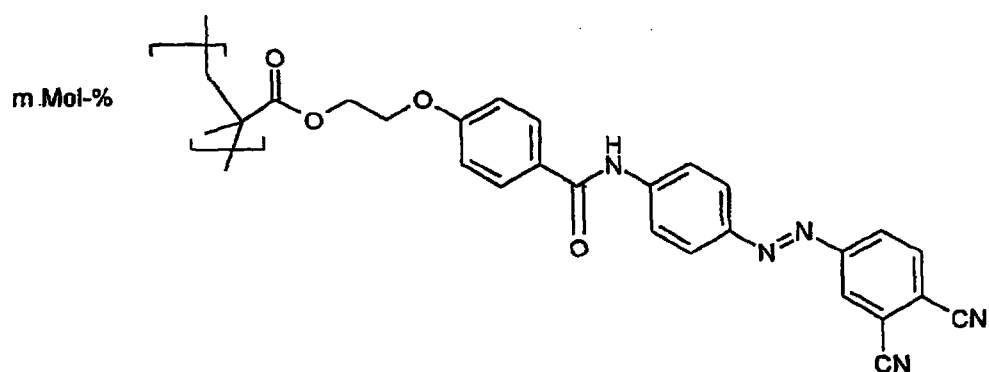


42



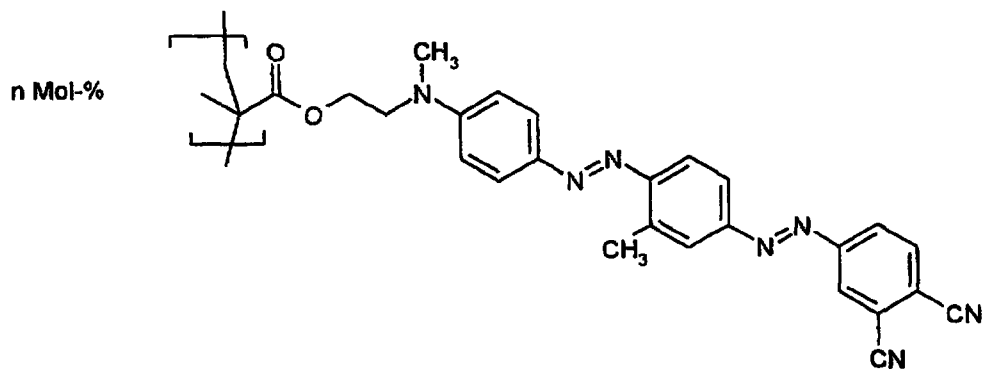
Formel 3

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1=R^2=H$								
41.7	19 400	27 900	8 300	0,197	50	50	250	820
$R^1=H; R^2=CN$								
41.8	20 000	25 400	5 400	0,287	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN$								
41.9	19 000	25 900	6 900	0,295	60	40	250	820
$R^1=CN; R^2=H$								
41.10	19 000	27 400	8 200	0,318	40	60	250	820



5

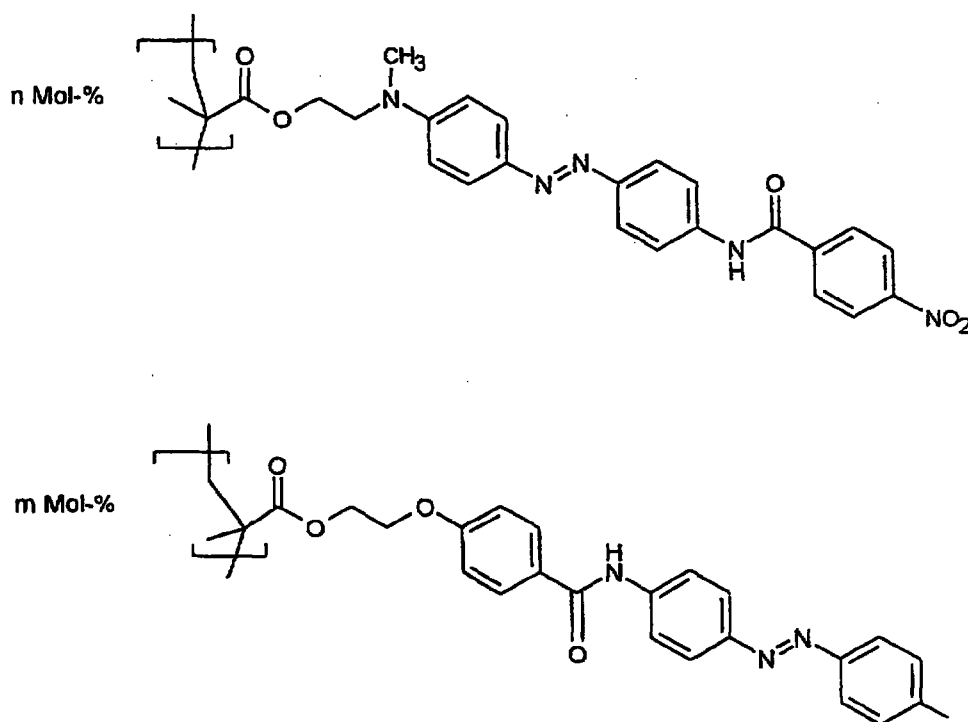
43



Formel 4

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.11	19 200	27 800	8 600	0,148	50	50	250	820

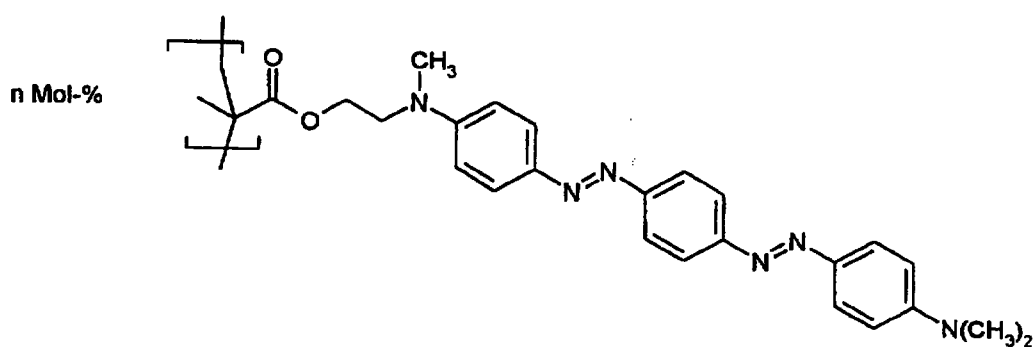
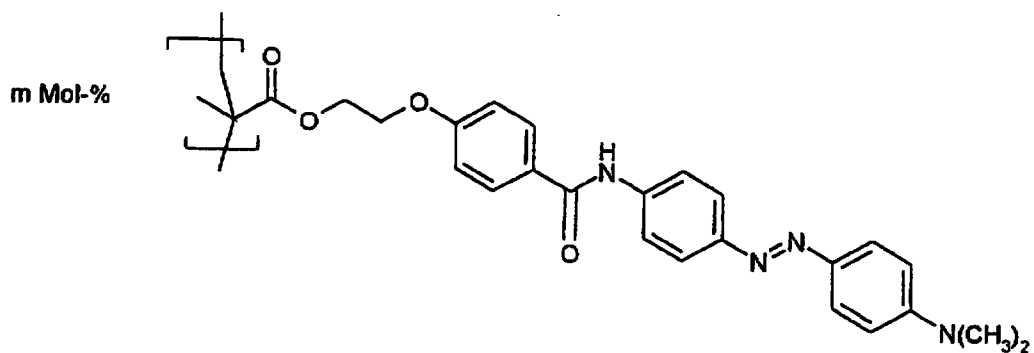
5 Formel 5



Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.12	20 700	26 000	5 300	0,120	50	50	250	820

10

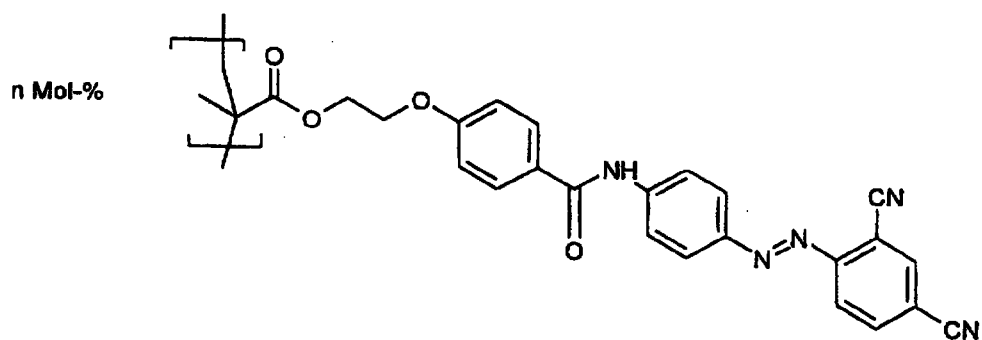
44



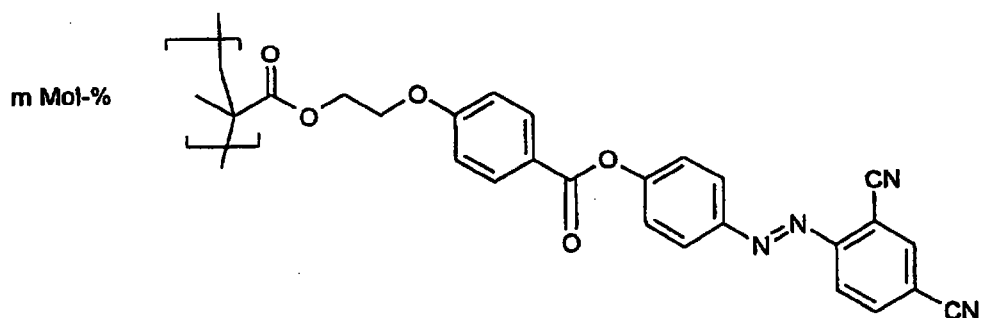
Formel 6

5

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
41.13	18 900	23 400	4 500	0,250	50	50	250	820

Beispiel 42 $T^1=T^2; Q^1 \neq Q^2, A=P$ 

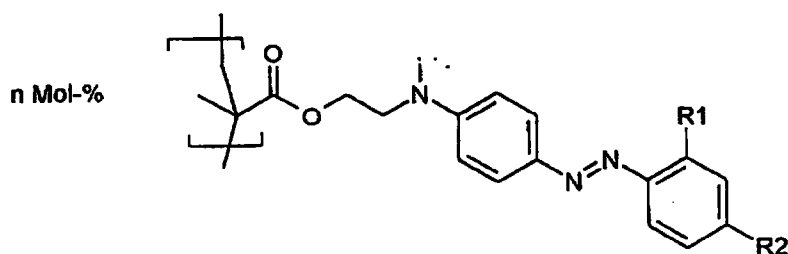
45



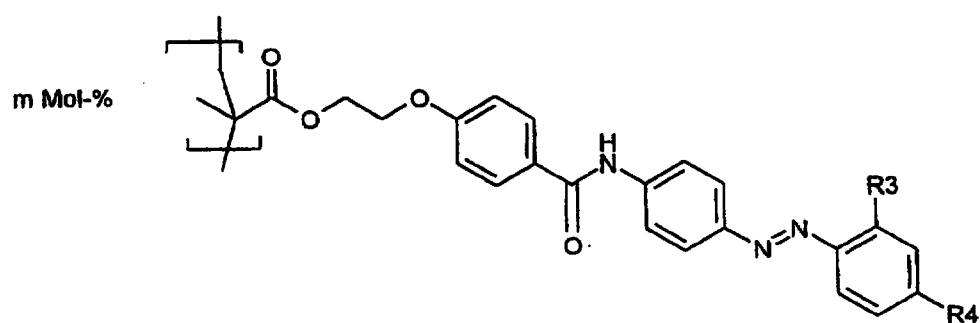
Formel 7

Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel 7 hergestellt und entsprechend
 5 Beispiel 2 eine Probe gefertigt und gemessen. Man erhält eine Doppelbrechungs-
 änderung Δn , eingeschrieben bei 488 nm wie folgt:

Beispiel	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
42.1	25 000	28 000	3 000	0,232	50	50	250	633



10



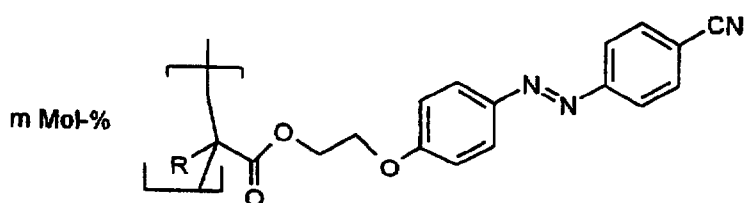
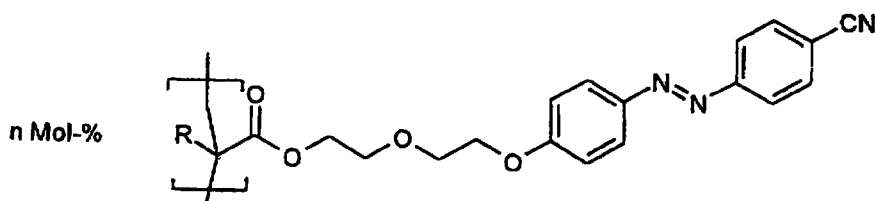
Formel 8

46

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{CN}$								
42.2	20 400	25 800	5 400	0,175	90	10	120	633
42.3	20 400	25 400	5 000	0,231	80	20	60	633
42.4	20 400	25 300	4 900	0,414	70	30	60	633
42.5	20 400	25 000	4 600	0,158	60	40	120	633
$R^1 = R^3 = \text{H}; R^2 = R^4 = \text{NO}_2$								
42.6	19.200	26.700	7.500	0,171	70	30	250	820
42.7	19.800	25.600	5.800	0,145	50	50	250	820
42.8	21.300	25.000	2.700	0,116	30	30	250	820

Beispiel 43 $T^1 \neq T^2; Q^1 = Q^2, A = P$

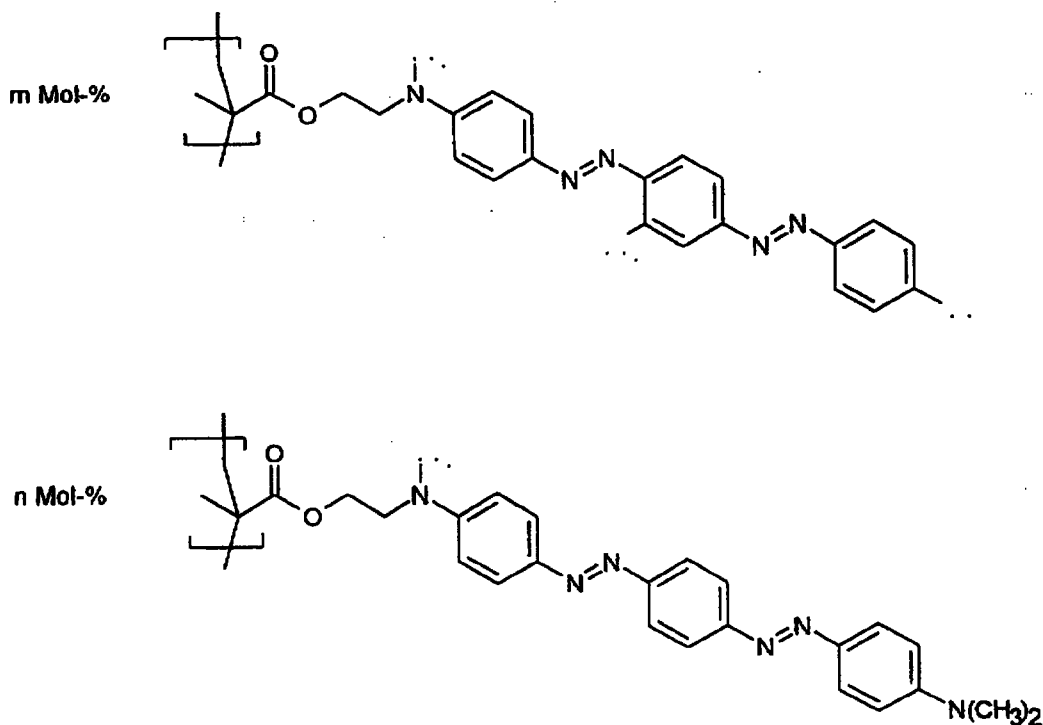
5 Analog Beispiel 1 wird ein Copolymerisat der Formel



10 Formel 9

hergestellt.

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
R=CH₃								
43.1	27 000	27 400	400	0,103	60	40	200	633
R=H								
43.2	27 600	28 300	500	0,104	60	40	200	633

Beispiel 44 $T^1=T^2$; $Q^1=Q^2$, $A \neq P$ 

Beispiel	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/cm ²	λ [nm]
44.1	21 600	23 400	1 800	0,211	50	50	60	633

10 **Beispiel 45** Wärmefestigkeit

Glasplättchen der Größe 2 x 2 cm werden wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Polymer gemäß Beispiel 3.3 beschichtet und 11 Felder (flatfields) so eingeschrieben,

daß eine Reihe ansteigender Transmission zwischen ca. 0 und 82 % mit ungefähr gleichem Abstand entsteht. Die Transmission wird unmittelbar nach dem Einschreiben bestimmt. Sie definiert den Ausgangszustand. Man läßt diese Probe 2 Monate bei Raumtemperatur ohne weiteren Schutz abgedunkelt liegen. Danach lagert man je ein weiteres dieser Plättchen 24 h bei 60°C, 80°C und 120°C in einem Trockenschrank und bestimmt die Transmission erneut. Man erhält so 4 Wertereihen, die mit dem Ausgangszustand verglichen werden. In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte für die Transmission angegeben:

10 Tabelle 1

Ausgangs- zustand	2 Mt./ 20°C	24 h/ 60°C	24 h/ 80°C	24 h/ 120°C
82	75,4	68,9	83,6	72,2
73,8	67,2	65,6	75,4	68,9
65,6	60,7	59,0	64,0	54,1
50,8	45,9	52,5	55,8	49,2
54,1	45,9	52,5	55,8	44,3
19,7	24,6	29,5	37,7	19,7
32,8	21,3	24,6	29,5	16,4
19,7	14,8	14,8	26,2	16,4
9,8	9,8	13,1	16,4	11,5
6,6	6,6	11,5	11,5	9,8
0	0	6,6	8,2	4,9

In der ersten Spalte sind die Werte für die frisch hergestellte Probe bei Raumtemperatur gemessen angegeben, in Spalte 2 ist die gleiche Messung nach 2 Monaten Lagerzeit wiederholt worden. Die übrigen Spalten entsprechen den Meßreihen nach Lagerung bei der in der ersten Zeile angegebenen Temperatur. Trägt man die Werte aus den Spalten 2 bis 5 gegen die in der Spalte 1 auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung 1. Die Graustufen verändern sich also nicht bei der Einwirkung erhöhter Temperatur.

Patentansprüche

1. Verwendung von aus fotoadressierbaren Polymeren hergestellten
Flächengebilden mit einer optischen Anisotropie Δn von 0.001 bis 0.95 zum
5 Speichern von optisch angebotener Information durch partielles gezieltes
Variieren der optischen Anisotropie.
2. Verwendung nach Anspruch 1 als holographisches Aufzeichnungsmaterial.
- 10 3. Verfahren zum Speichern von Mustern in den gemäß Anspruch 1 zu
verwendenden Flächengebilden durch Bestrahlen mit Licht einer Energiedichte
von 10^3 bis 10^7 mJ/m² während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15} sec.
4. Polymere, in denen durch Vorbehandlung eine optische Anisotropie erzeugt
15 werden kann, die durch Belichten während einer Zeitdauer von 10^{-3} bis 10^{-15}
sec. variiert werden kann.
5. Polymere nach Anspruch 4, die an einer als Rückgrat wirkenden Hauptkette
Seitenketten unterschiedlicher Art tragen, die beide elektromagnetische
20 Strahlung (mindestens für die eine Art: vorzugsweise der Wellenlänge des
sichtbaren Lichts) absorbieren können mit der Maßgabe, daß die
Absorptionsmaxima der unterschiedlichen Seitenketten mindestens 200 und
maximal 10 000 cm⁻¹ voneinander entfernt sind.
- 25 6. Polymere nach Anspruch 5 mit Seitengruppen der Formeln



30

worin



S^1, S^2 unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel oder NR^1 ,

R^1 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

5 T^1, T^2 unabhängig voneinander den Rest $(CH_2)_n$, der gegebenenfalls durch
-O-, - NR^1 - oder - $OSiR^1_2O$ - unterbrochen und/oder gegebenenfalls
durch Methyl oder Ethyl substituiert sein kann,

n die Zahlen 2, 3 oder 4,

10

Q^1, Q^2 unabhängig voneinander einen zweibindigen Rest,

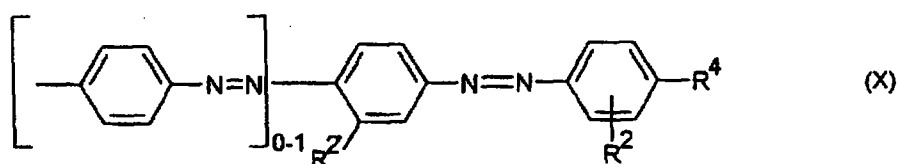
A, P unabhängig voneinander eine Einheit, die elektromagnetische Strahlung
aufnehmen kann,

15

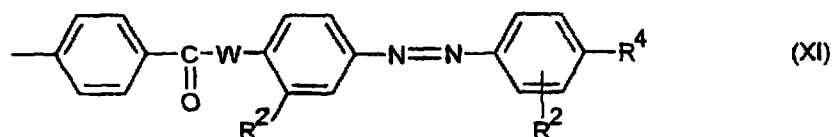
bedeuten.

7. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 6, wobei A und P den Formeln

20



und



25

entsprechen, worin

R^2 Wasserstoff oder Cyano,



R^{2'} Wasserstoff oder Methyl,

W Sauerstoff oder NR¹ und

5

R⁴ Nitro, Cyano, Benzamido, p-Chlor-, p-Cyano-, p-Nitrobenzamido oder Dimethylamino bedeuten.

8. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 7, worin die Gruppen -S¹-T¹-Q¹- bzw. -S²-T²-Q²- den Formel -OCH₂CH₂O-, -OCH₂CH₂OCH₂CH₂O- und -OCH₂CH₂-NR¹- entsprechen.

10

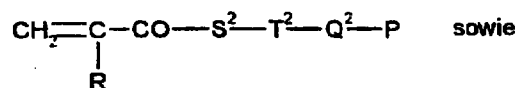
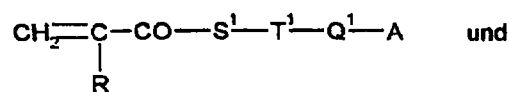
9. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 8, worin die Hauptkette ein Poly(meth)acryloyl ist.

15

10. Polymere nach Ansprüchen 4 bis 9, in die mit polarisiertem Licht Doppelbrechungsänderungen Δn von über 0,15 eingeschrieben werden können.

11. Verfahren zur Herstellung von Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10, wonach man Monomere der Formeln

20



25

gegebenenfalls weitere Monomere miteinander copolymerisiert.

12. Filme aus Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10.

30



13. Mit Filmen nach Anspruch 12 beschichtete Träger.
14. Verwendung von Polymeren nach Ansprüchen 4 bis 10 zur Herstellung optischer Bauelemente.



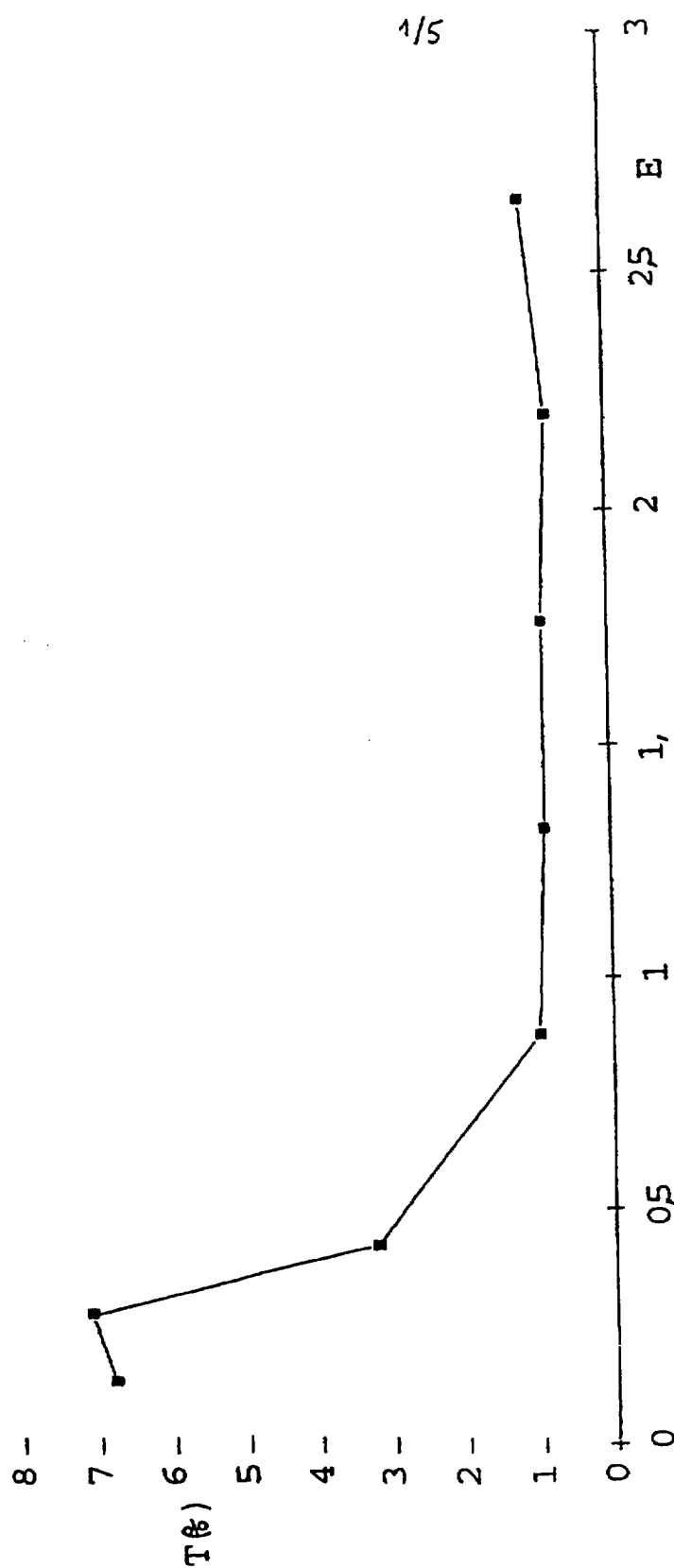


Fig. 1

2/5

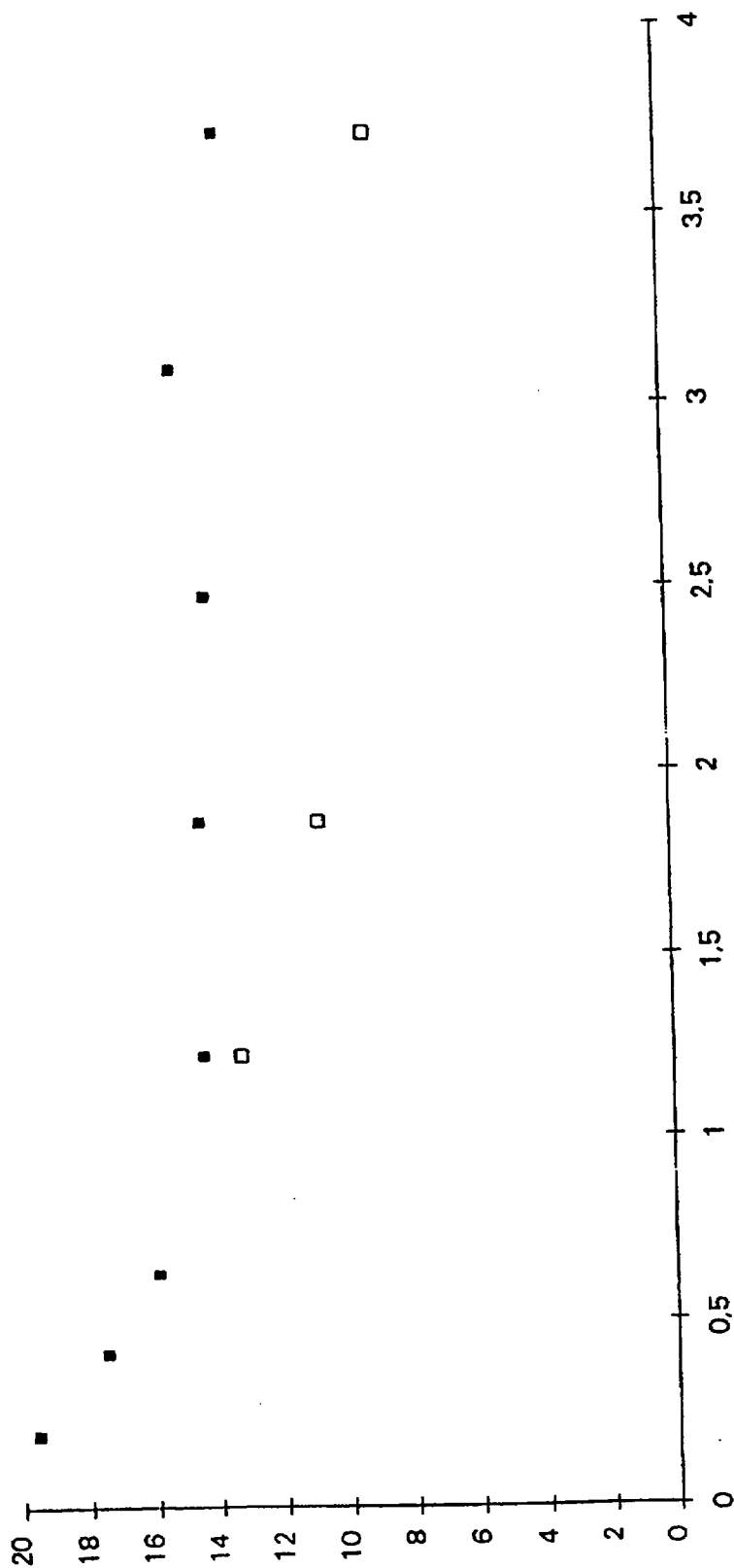


Fig. 2

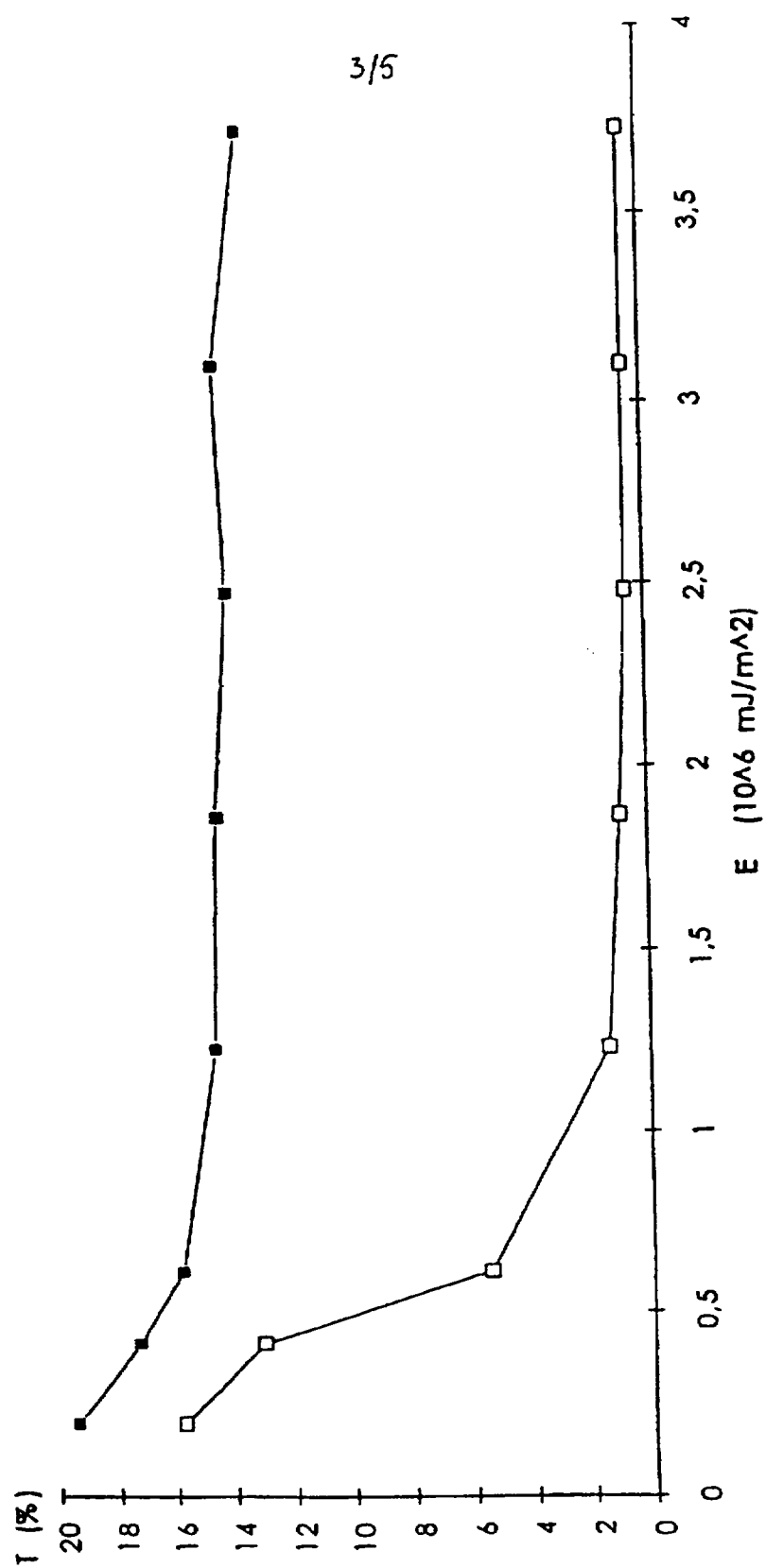


Fig. 3

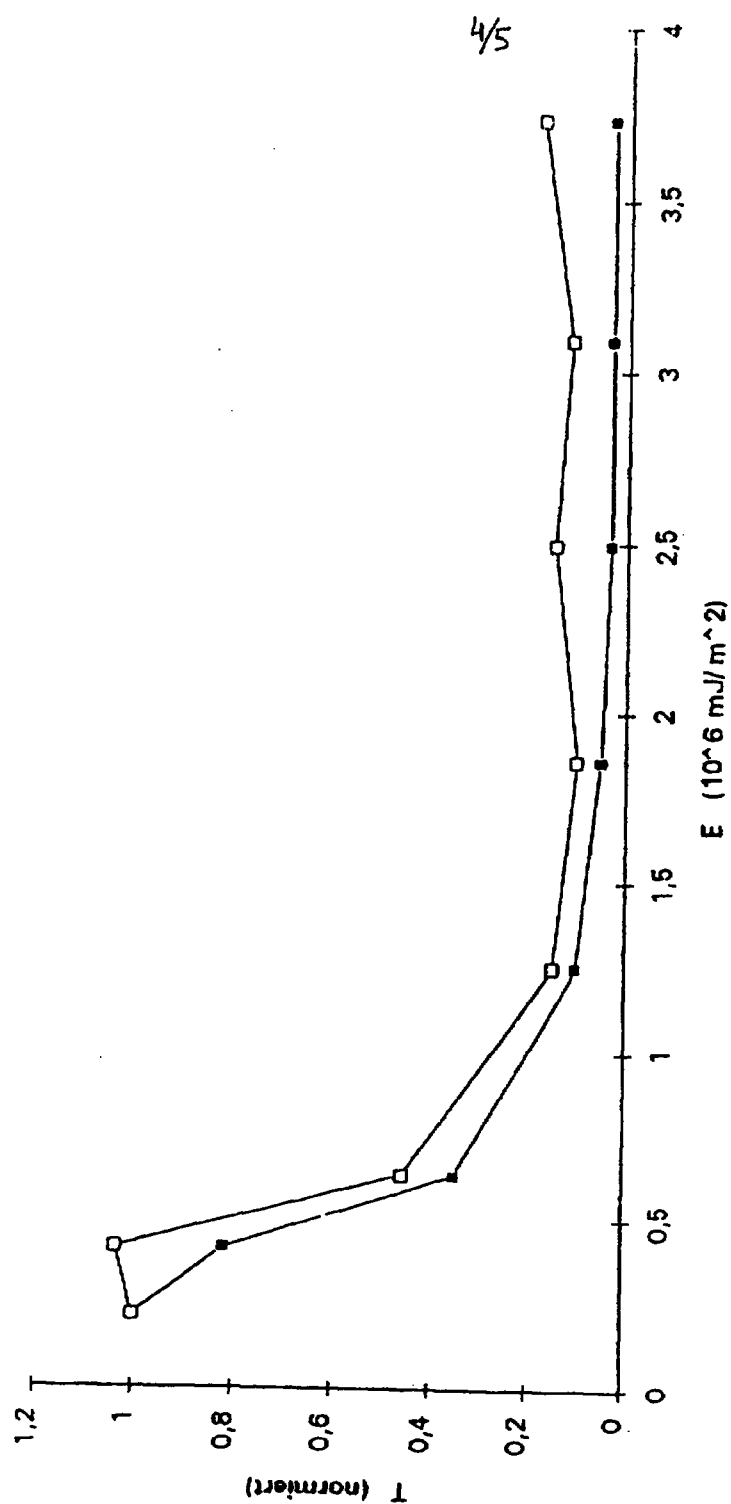


Fig. 4

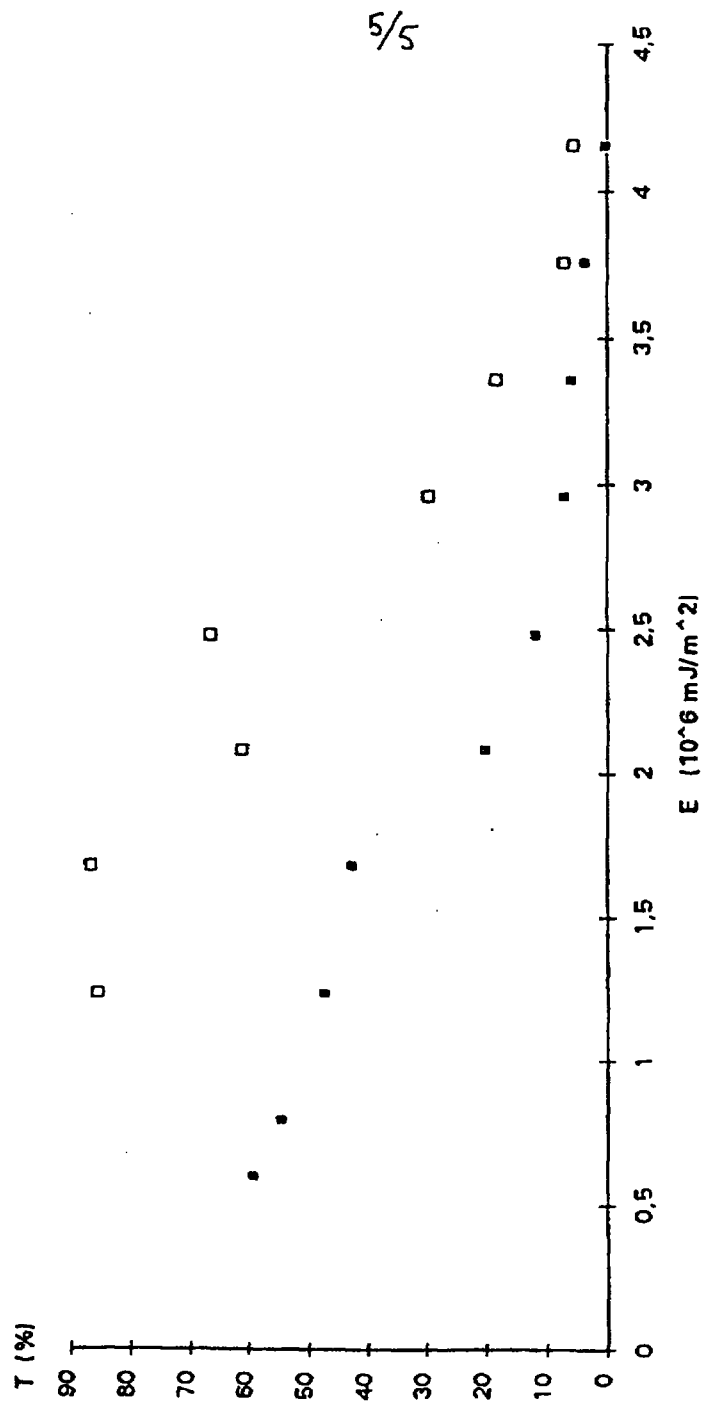


Fig. 5

Rapidly photo-addressable substrates and photo-addressable side-group polymers with highly inducible double refraction

The present invention relates to a process for the extremely rapid inscription of photo-addressable substrates, substrates prepared for this process, and the use of such substrates in information technology. The invention also relates to photo-addressable side-group polymers in which a high double refraction can be induced
5 by irradiation, so that they are suitable for storing optically available information or for producing passive or optically switchable components.

Photo-addressable polymers are known (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V. P. Shibaev (Editor), Springer Verlag, New York 1995).
10 Particularly suitable for this purpose are side-group polymers, of which the group of copolymers is distinguished by a very wide range of possible variations of the properties. Their particular feature is that their optical properties such as absorption, emission, reflection, double refraction and scattering can be reversibly altered by light induction. Such polymers have a special branched structure: side
15 groups that can absorb electromagnetic radiation and that are joined by parts of molecules acting as "spacers" are located on a linear backbone. Examples of this type are the side-group polymers containing azobenzene groups according to US 5 173 381. These substances are characterised by the ability to exhibit double refraction in a specific direction when irradiated with polarised light. The inscribed
20 double refraction patterns can be rendered visible in polarised light.

It is also known that a locally restricted double refraction whose preferred axis moves with the rotation of the direction of polarisation can be inscribed at an arbitrary position in layers of these polymers using polarised light (K. Anderle, R.
25 Birenheide, M. Eich, J. H. Wendorff, Makromol. Chem., Rapid Commun. 10, 477-483 (1989), J. Stumpe, *et al.*, 20. Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle 1991). These processes are slow. Although in some cases the beginning of anisotropic behaviour can be detected already after a few seconds' exposure time, as a rule minutes and even hours are necessary in order for the effect to reach its achievable

maximum. In this connection the magnitude of the effect is roughly proportional to the time employed. It is a particular feature of optical addressing that the optic axis of the inscribed double refraction is vertical to that of the inscribing polarised light. The simple possibility of being able optically to extinguish inscribed information by rotating the direction of polarisation of the inscribing light is based on this property. Inscription and extinction occur equally rapidly in this case; they are identical processes up to the direction of polarisation of the employed light. This is in contrast to the process of thermal extinction by heating the layer above the glass transition temperature of the polymer, in which all information is extinguished at once.

In data representation, storage and processing, two fundamentally different routes are followed, which may be termed serial and analog. In the analog route all data and information are simultaneously collected and converted. A typical example of this is photography using a silver halide film as an analog recording medium. This case involves exposure of a layer of photo-addressable polymers with polarised light through a master pattern. Since all image points are developed simultaneously, the inscription (development) time is seldom critical in these processes. With serial processes however the items of information are called up in succession. In the case of objects with a very high information density, for example images, potentially very large numbers of these image points have to be inscribed in succession, and the development time is thus the summation of the development times of the individual image points. For this reason a high inscription rate while maintaining a sufficient stability of both the initial state of the non-inscribed regions as well as of the final state of the inscribed regions is important. In both processes the accurate reproduction of gradations of differences in brightness (grey stages) of the master pattern is also extremely important. Hitherto it has not been possible to solve in a technically satisfactory manner the problem of high inscription rates by the optical route, since in addition to the information transmission rate, further boundary conditions are essential. Such boundary conditions include in particular the stability, the extinguishability, and the ability to distinguish degrees of greyness. There are fundamental reasons for this.

As a general rule, only systems in which no mass but only fields or vectors are changed, can react extremely rapidly to control commands. If a mass is moved, for example in rearrangement processes or chemical reactions, the reaction is orders of magnitude slower and is governed also by the viscosity of the medium. For example, the switching time of the low-viscosity nematic rotational cells is at most in the region of msec, whereas a side-group copolymer takes minutes, often many hours, in order to reach the maximum achievable double refraction.

If the reversibility of the inscribed changes is dispensed with, then the energy density can be chosen arbitrarily and in the limiting case the substrate may be locally destroyed. Such materials are described for example by G. Kämpf in Kirk-Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, 4th ed., 14, 277-338 (1995). This process, many variants of which are described in the literature, has some disadvantages however. The most important of these is that the process involves a considerable attack on the structure of the substrate, and the hole that is formed is basically unstable. In addition there is always the problem of the vaporised material, which may be deposited anywhere in the apparatus or on the storage medium, and finally very high laser energy densities are required, as a rule $> 10^7 \text{ mJ/m}^2$.

Since the preservation of the substrate is at the same time the necessary condition for its re-inscribability, the light intensity cannot be increased arbitrarily; instead, the intensity must remain below the decomposition threshold. The stability of the material thus defines the upper limit of the energy density. The smallest amount of energy that is necessary in order to produce a detectable and stable change in the layer has been measured by Coles (in a polysiloxane) as $4 \times 10^6 \text{ mJ/m}^2$ (C.B. McArdle in Side Chain Liquid Crystal Polymers, Editor. C. B. McArdle, Blackie Publishers, Glasgow 1989, p. 374). Assuming that the minimum energy for polymeric substrates is of the same order of magnitude, it follows, if one wishes to treat the substrate gently, that the side-group polymers can only be inscribed slowly (since the minimum energy is already very close to the destruction energy), and accordingly such polymers are unsuitable for serial storage in real time. This

principal disadvantage has up to now prevented the technical use of such polymers, and it is the object of the present invention to alleviate this defect.

5 We have now surprisingly found that extremely rapidly addressable storage media can be produced from the polymers that are slowly photo-addressable *per se* if the substrates are irradiated over a large area with a light source suitable for conventional inscription, so that an optical anisotropy is produced. Optical anisotropy means that the rate of propagation of the light in the plane of the layer is dependent on the direction. This produces direction-dependent refraction, so-called double refraction. If the suitably prepared substrates are irradiated for a short
10 time with appropriately intensive light, the double refraction is varied extremely rapidly and permanently, i.e. is reduced or completely extinguished. The degree of residual double refraction can be adjusted according to the light intensity.

15 Two optical processes are thus involved, which differ in their action:

In a generative first process the layer must first of all become anisotropically double refractive over its area. The double refraction (optical anisotropy) is conventionally expressed as the difference Δn of the maximum, direction-dependent refractive index
20 n at a specific wavelength.

Any light source for polarised light, for example an incandescent lamp with a connected polariser foil or preferably a laser, is suitable for generating the large-area anisotropic double refraction. The required time depends substantially only on
25 the power density of the light source, in which connection no lower limit for this is known at present. The upper limit of the power density of the light source is determined by the destruction threshold of the material, which depends on the material itself and is in the range from 10^7 to 10^8 mW/m². The material may be addressed over a large area in a structureless manner or selectively, for example
30 through a mask, though structureless addressing is preferred, especially addressing that covers the whole area of the substrate. The optical anisotropy Δn of the first process that is necessary for the purposes of the invention may be very small; the

only precondition is that it is still measurable. Preferably the anisotropy Δn produced in the first process is at least 0.001, in particular at least 0.005; it is preferably at most 0.95, in particular at most 0.8.

5 The second optical process relates to the use of the substrates prepared in the first optical process and comprises addressing with light of very short duration the material made anisotropically double refractive. The inscribing light has a further quality however: it may be polarised or unpolarised. Polarised light is preferred whose axis lies parallel to that of the substrate. The energy density should as a rule
10 be 10^3 to 10^7 , preferably 10^5 to 6×10^6 mJ/m². "Short time" means that the action of the light may last for 10^{-15} to 10^{-3} , preferably 10^{-10} to 10^{-5} sec. The light source must be correspondingly quick, which means that laser light sources are preferred. With this method sequential inscription rates of up to 100 MHz, preferably 5 to 50 MHz, are possible. The sequential addressing means that although the absorption
15 of the photon in the material takes place extremely rapidly, there is still sufficient time for a dark reaction.

Extinction may take place over a large area, with the result that an unstructured pattern is produced. Patterns with structures that have a diameter of 10 nm to 20
20 μ m, in particular 10 nm to 1 μ m, in the direction of their smallest extension are however preferred.

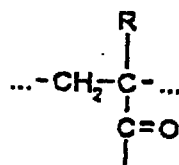
The inscribed information is stable, i.e. after the light source is switched off a storable double refraction pattern is obtained that can be read with the aid of
25 polarised light. The change in brightness is proportional to the action of the light. The material is capable of grey gradations. The inscribed information is reversible, i.e. the information can be re-extinguished and then re-inscribed.

The invention accordingly provides the use of flat materials with an optical anisotropy Δn of 0.001 to 0.95 produced from photo-addressable polymers, for storing optically available information by partially selectively varying the optical anisotropy. A further subject of the invention is a process for storing patterns in the flat materials to be used according to the invention, by irradiating with light of an energy density of 10^3 to 10^7 mJ/m² for a duration of 10^{-3} to 10^{-15} sec.

The term "optically anisotropic" within the context of the invention means a difference Δn of the maximum, direction-dependent refractive index of at least 0.001 at a wavelength that is 30 nm shorter than the point at which the absorption in the long wavelength edge of the longest wavelength absorption maximum is still 1% (absorption maximum = 100%). Anisotropy values that are high as possible are desired, since they permit good results even at very low layer thicknesses. Preferred values of Δn are in the range from 0.05 to 0.95, in particular from 0.1 to 0.8.

The invention further provides polymers in which an optical anisotropy can be produced by pretreatment, and which can be varied by exposure for a period of 10^{-3} to 10^{-15} sec.

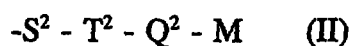
Suitable polymers for the production of the photo-addressable substrates are those in which a directed double refraction can be inscribed (Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media, V. P. Shibaev (Editor), Springer Verlag, New York 1995, Natansohn et al., Chem. Mater. 1993, 403-411). In particular these are side-group polymers, preference being given to the copolymers. Preferred examples of such copolymers are described for example in DE-OS 43 10 368 and 44 34 966. They preferably contain a poly(meth)acrylate main chain acting as backbone, with repeating units



wherein R denotes hydrogen or methyl, the dots denote the coupling of the further units of the main chain, and the side chain is coupled to the carbonyl group.

The invention furthermore provides polymers with side chains having the structures described hereinafter.

The side chains branching from the main chain may correspond to the formulae



wherein

S^1, S^2 denote independently of one another the atoms O, S or the radical NR^1 ,

R^1 denotes hydrogen or C_1 - C_4 alkyl,

T^1, T^2 denote independently of one another the radical $(CH_2)_n$, which may optionally be interrupted by $-O-$, $-NR^1-$ or $-OSiR^1_2O-$, and/or may be substituted by methyl or ethyl,

n denotes the numbers 2, 3 or 4,

Q^1, Q^2 denote a divalent radical,

A denotes a unit that can adsorb electromagnetic radiation, and

M denotes a polarisable aromatic group containing at least 12 π -electrons.

Particularly preferred are polymers in which

Q^1, Q^2 denote independently of one another Z^1, Z^2 or the group $-Z^1-X-Z^2-$,

wherein Z^1, Z^2 denote independently of one another the groups $-S-$, $-SO_2-$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$ or the group $-(CH_2)_m$ where $m = 1$ or 2 , and

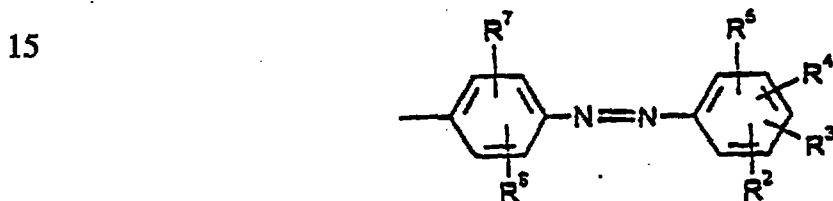
X denotes a 5-membered or 6-membered cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic ring, and in the case where $Z^1 = -\text{COO}-$ or $-\text{CONR}^1-$ denotes a direct bond or the group $-(\text{CH}=\text{CH})_m-$,

5 m having the aforementioned meaning,

A denotes the radical of a monoazo dye that absorbs in the wavelength range between 650 and 340 nm, and

10 M denotes the radical of a polarised and further polarisable aromatic, linearly structured system with at least 12 π -electrons.

Preferred radicals A correspond to the formula



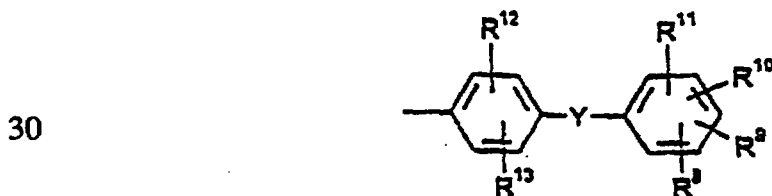
wherein

20

R^2 to R^7 independently of one another denote hydrogen, hydroxyl, halogen, nitro, cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy, CF_3 , CCl_3 , CBr_3 , SO_2CF_3 , $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylsulfonyl, phenylsulphonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl or COOR^1 .

25

Preferred radicals M correspond to the formula



wherein

R⁸ to R¹³ independently of one another denote hydrogen, hydroxyl, halogen, nitro, cyano, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy, CF₃, CCl₃, CBr₃, SO₂CF₃, C₁-C₆ alkylsulfonyl, phenylsulphonyl, C₁-C₆ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl or COOR¹ and

Y denotes -COO-, -OCO-, -CONH-, -NHCO-, -O-, -NH-, -N(CH₃)- or a single bond.

Preferred are amorphous polymers, i.e. polymers that do not form macroscopically detectable liquid crystal phases. "Amorphous" denotes an optically isotropic state. Such polymers do not scatter visible light nor do they contain a double bond.

The compounds may be prepared in a manner known *per se* by copolymerising mesogene-containing and dye-containing monomers, by a polymer-type reaction or by polycondensation. Free-radical copolymerisation of the monomers is preferred, i.e. of the monomers with mesogenic groups on the one hand and dye-containing groups on the other hand, in suitable solvents, for example aromatic hydrocarbons such as toluene or xylene, aromatic halogenated hydrocarbons such as chlorobenzene, ethers such as tetrahydrofuran and dioxane, ketones such as acetone and cyclohexanone and/or amides such as dimethyl formamide, in the presence of conventional radical-donating polymerisation initiators, for example azodiisobutyronitrile or benzoyl peroxide, at elevated temperatures, for example at 30 to 130°C, preferably at 40 to 70°C, and as far as possible under the exclusion of moisture and air. Purification can be carried out by precipitating or dissolving and reprecipitating the resultant side-chain copolymers from their solutions, for example with methanol.

Whereas the groups that can absorb electromagnetic radiation as a rule absorb in the wavelength range of visible light, the mesogenic groups of side-group polymers that are known up to now have an absorption maximum at a substantially shorter wavelength, preferably at wavelengths of around 33000 cm⁻¹; the achievable double

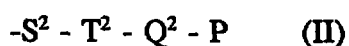
refraction changes are less than 0.1. The hitherto described processes for storing information by double refraction changes have usually been described as reversible, i.e. with a temperature rise produced by light or heat the stored information can be extinguished again; the use of light may offer the advantage of a locally restricted extinguishability, which is why this variant is sometimes preferred. The principal method of extinction by adding energy in the form of heat of course at the same time runs the risk of insufficient heat stability of the inscribed information; indeed, this is a disadvantage of the previously known prior art. Many compounds of this type thus have the disadvantage that the inscribed double refractions are not heatstable; at elevated temperatures, especially on approaching the glass transition temperature, the double refraction becomes weaker and finally disappears completely. Advantageous information carriers are accordingly those in which the stability of the inscribed information is as temperature insensitive as possible.

It has now been found that superior side-chain polymers are formed if the side chains are chosen so that their absorption maxima are at a specified distance from one another. In these new polymers information that is extremely heat stable can be inscribed using light.

The invention accordingly also provides polymers that carry side chains of different types on a main chain acting as a backbone, both of which can adsorb electromagnetic radiation (for one type at least, preferably of the wavelength of visible light), provided that the absorption maxima of the different side chains are at a distance of at least 200, preferably at least 500, and most 10,000, preferably at at most 9,000 cm^{-1} , from one another.

Preferred polymers according to the invention carry on a main chain acting as a backbone covalently bonded side groups branching therefrom and having the formulae

30



wherein

S^1 , S^2 denote independently of one another oxygen, sulfur or NR^1 ,

5 R^1 denotes hydrogen or C_1 - C_4 alkyl,

T^1 , T^2 denote independently of one another the radical $(CH_2)_n$, which may optionally be interrupted by $-O-$, $-NR^1-$ or $-OSiR^1_2O-$, and/or may optionally be substituted by methyl or ethyl,

10

n denotes the numbers 2, 3 or 4,

Q^1 , Q^2 independently of one another denote a divalent radical,

15 A , P independently of one another denote a unit that can adsorb electromagnetic radiation,

with the proviso that the absorption maxima of the radicals $-Q^1-A$ and $-Q^2-P$ are at a distance of at least 200, preferably at least 500, and at most 10 000, preferably
20 at most 9 000 cm^{-1} , from one another.

An essential feature of the invention is the recognition that the properties of the polymers according to the invention are better the more similar the terminal groups
- Q^1-A and $-Q^2-P$ are to one another. This applies in particular with respect to their
25 electronic configuration. The agreement of the orbital symmetry of both groups should be large, but not 100%. By exciting the longer wavelength adsorbing group in the first excited electronic (1S_0) state, the orbital symmetries of the groups A and P become approximately anti-symmetrical.

30 The function of the radicals T^1 and T^2 is to ensure a specific spacing of the side-group ends from the chain acting as the backbone. They are therefore also termed "spacers".

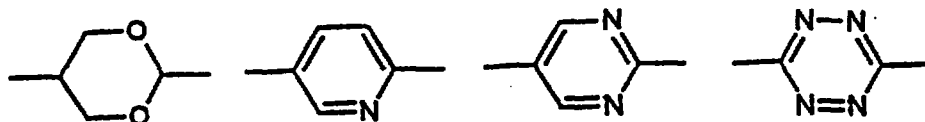
The radicals Q^1 and Q^2 join the terminal groups A and P to the spacers T^1 and T^2 , which in turn form the bond to the main chain via the bonding member S^1 and S^2 . The special feature of the groups Q^1 and Q^2 is their influence on both A and P on the one hand, as well as on T^1 and T^2 on the other hand. The radicals Q^1 and Q^2 are thus of quite special importance: for example, a similarity of the configuration, combined with a relatively similar position of the absorption maxima of $-Q^1-A$ and $-Q^2-P$, are for example achieved if identical radicals A and P are differently strongly polarised by different radicals Q^1 and Q^2 .

Preferred radicals Q^1 and Q^2 contain independently of one another the groups $-S-$, $-SO_2$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-(CH_2)_m-$ where $m = 1$ or 2 , a divalent 6-membered ring with optionally 1 to 2 N atoms (in which case the coupling to the radicals T^1 and A and to T^2 and P takes place via these N atoms) and the group Z^1-X-Z^2 wherein

Z^1 , Z^2 independently of one another denote the groups $-S-$, $-SO_2$, $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CONR^1-$, $-NR^1CO-$, $-NR^1-$, $-N=N-$, $-CH=CH-$, $-N=CH-$, $-CH=N-$ or the group $-(CH_2)_m-$ where $m = 1$ or 2 , and

X denotes the naphthalene radical, a 5-membered or 6-membered cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic ring, the group $-(CH=CH)_m-$ where $m = 1$ or 2 , or a direct bond.

Particularly preferred radicals X include 2,6-naphthylene and 1,4-phenylene, and heterocyclic radicals of the structures



30

If X denotes a 5-membered ring system this may for example be a carbocyclic or, preferably, a heteroaromatic system and may contain up to 3 hetero atoms,

preferably from the series S, N, O. Suitable representatives are for example thiophene, thiazole, oxazole, triazole, oxadiazole and thiadiazol. Heterocycles with 2 hetero atoms are particularly preferred.

- 5 If X denotes the group $-(CH=CH)_m-$, then m preferably has the value 1.

If X denotes a direct bond, the resultant compounds then are for example oxalic acid derivatives or urea derivatives, or carbamates (Z selected from Z^1 and Z^2).

- 10 The preferred meanings of Z^1-X-Z^2 are benzoic acid amide radicals and benzoic acid ester radicals of the type $-O-C_6H_4-COO-$, $-O-C_6H_4-CO-NR^1-$, $-NR^1-C_6H_4-COO-$, $-NR^1-C_6H_4-CO-NR^1-$, as well as fumaric acid ester and fumaric acid amide radicals of the type $-OCO-CH=CH-OCO-$ and $-NR^1-CO-CH=CH-CO-NR^1$.

- 15 Q^1 particularly preferably denotes the groups $-Z^1-C_6H_4-N=N-$ and Q^2 denotes the group $-Z^1-C_6H_4-CO-NH-$.

- The groups $-Q^1-A$ should have absorption maxima in the wavelength range from 15000 to 28000 cm^{-1} , and the groups $-Q^2-P$ should have absorption maxima in the wavelength range from 16000 to 29000 cm^{-1} . For the purposes of the present invention A and P as well as Q^1 and Q^2 are defined so that the longer wavelength absorbing unit is termed $-Q^1-A$, while the shorter wavelength adsorbing unit is termed $-Q^2-P$.
- 20

- 25 Preferred radicals A and P include mononuclear and polynuclear radicals, for example cinnamic acid, biphenyl, stilbene and azo dye radicals, benzoic acid anilides or heterocyclic type analogues, preferably monoazo dye radicals.

Particularly preferred radicals A and P correspond to the formula

30



wherein

G denotes a monovalent aromatic or heterocyclic radical and

5 E denotes a bivalent aromatic or heterocyclic radical.

In the case of E suitable aromatic radicals preferably contain 6 to 14 C atoms in the aromatic ring, which may be singly or multiply substituted by C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hydroxy, halogen (in particular F, Cl, Br), amino, nitro, trifluoromethyl, cyano, carboxy, COOR (R=C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, benzyl, phenyl), C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₁-C₁₂ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₆-C₁₂ arylsulfonyl, aminosulfonyl, C₁-C₆ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, C₁-C₄ alkylamino, di-C₁-C₄ alkylamino, phenylamino, C₁-C₅ acylamino, C₁-C₄ alkylsulfonylamino, mono- or di- C₁-C₄ alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄ alkoxycarbonylamino or trifluoromethylsulfonyl.

In the case of E suitable heterocyclic radicals preferably contain 5 to 14 ring atoms, of which 1 to 4 hetero atoms are from the series nitrogen, oxygen, sulfur, the heterocyclic ring system being able to be singly or multiply substituted by C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hydroxy, halogen (in particular F, Cl, Br), amino, nitro, trifluoromethyl, cyano, carboxy, COOR (R=C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, benzyl, phenyl), C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₁-C₁₂ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₆-C₁₂ arylsulfonyl, aminosulfonyl, C₁-C₆ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, C₁-C₄ alkylamino, di-C₁-C₄ alkylamino, phenylamino, C₁-C₅ acylamino, C₁-C₄ alkylsulfonylamino, mono- or di- C₁-C₄ alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄ alkoxycarbonylamino or trifluoromethylsulfonyl.

In the case of G suitable aromatic radicals preferably contain 6 to 14 C atoms in the aromatic ring, which may be singly or multiply substituted by C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hydroxy, halogen (in particular F, Cl, Br), amino, nitro, trifluoromethyl, cyano, carboxy, COOR (R=C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, benzyl, phenyl), C₅-C₁₂

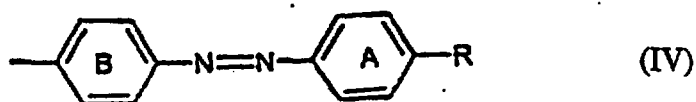
cycloalkyl, C₁-C₁₂ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₆-C₁₂ arylsulfonyl, aminosulfonyl, C₁-C₆ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, C₁-C₄ alkylamino, di-C₁-C₄ alkylamino, phenylamino, C₁-C₅ acylamino, C₆-C₁₀ arylcarbonylamino, pyridylcarbonylamino, C₁-C₄ alkylsulfonylamino, C₆-C₁₂ arylsulfonylamino, mono or di- C₁-C₄ alkylaminocarbonyl-amino, C₁-C₄ alkoxycarbonylamino or trifluoromethylsulfonyl.

In the case of G suitable heterocyclic radicals preferably contain 5 to 14 ring atoms, of which 1 to 4 hetero atoms are from the series nitrogen, oxygen, sulfur, the heterocyclic ring system being able to be singly or multiply substituted by C₁-C₁₂ alkyl, C₁-C₁₂ alkoxy, hydroxy, halogen (in particular F, Cl, Br), amino, nitro, trifluoromethyl, cyano, carboxy, COOR (R= C₁-C₆ alkyl, cyclohexyl, benzyl, phenyl), C₅-C₁₂ cycloalkyl, C₁-C₁₂ alkylthio, C₁-C₆ alkylsulfonyl, C₆-C₁₂ arylsulfonyl, aminosulfonyl, C₁-C₆ alkylaminosulfonyl, phenylaminosulfonyl, aminocarbonyl, C₁-C₆ alkylaminocarbonyl, phenylaminocarbonyl, C₁-C₄ alkylamino, di-C₁-C₄ alkylamino, phenylamino, C₁-C₅ acylamino, C₁-C₄ alkylsulfonylamino, mono- or di- C₁-C₄ alkylaminocarbonylamino, C₁-C₄ alkoxycarbonylamino or trifluoromethylsulfonyl.

If the radicals E or G are multiply substituted, the number of substituents is governed in each case by the number of possible substitution positions, the possibility of incorporating the substituents, and the properties of the substituted systems. The aryl and acyl radicals may optionally be substituted by nitro, cyano, halogen, C₁-C₄ alkoxy or amino.

Particularly preferred radicals -E-N=N-G contain either an aromatic radical and a heterocyclic radical (i.e. either E or G are aromatic, the other radical being heterocyclic), or two aromatic radicals (i.e. both E and G are aromatic).

The preferred radicals -E-N=N-G are azobenzene radicals of the formula

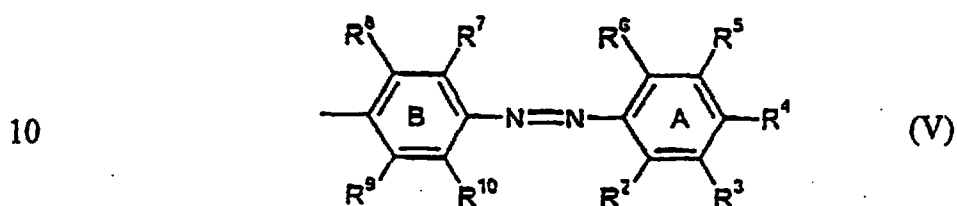


wherein

R denotes nitro, cyano, benzamido, p-chloro, p-cyano, p-nitrobenzamido or dimethylamino, and the rings A and B may additionally be substituted.

5

Particularly preferred radicals A and P correspond to the formula



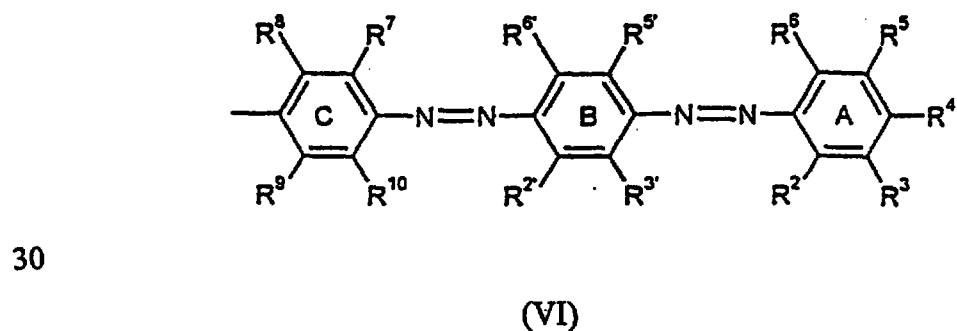
wherein

15 R^2 to R^6 independently of one another denote hydrogen, chlorine, bromine, trifluoromethyl, methoxy, SO_2CH_3 , SO_2CF_3 , SO_2NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, preferably nitro, cyano or p-chloro, p-cyano, p-nitrobenzamido, with the proviso that at least one of these radicals is not hydrogen, and

20 R^7 to R^{10} independently of one another denote hydrogen, chlorine or methyl.

In the case of multiple substitution of the ring A, the 2,4- and 3,4-positions are preferred.

25 Other preferred radicals A and P correspond to the formula:

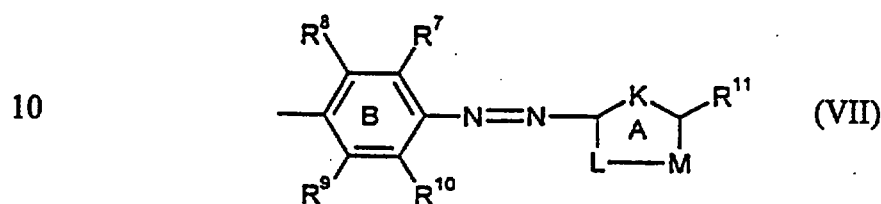


wherein

R^2 to R^6 and R^7 to R^{10} have the aforementioned meanings, and

5 $R^{2'}$ to $R^{6'}$ have the same meanings as R^2 to R^6 , although independently of the latter.

Other preferred radicals A and P correspond to the formula



wherein

15 K, L, M independently of one another denote the atoms N, S, O or optionally $-CH_2-$ or $-CH=$, with the proviso that at least one of the members K, L, M is a hetero atom and the ring A is saturated or contains 1 or 2 double bonds, and

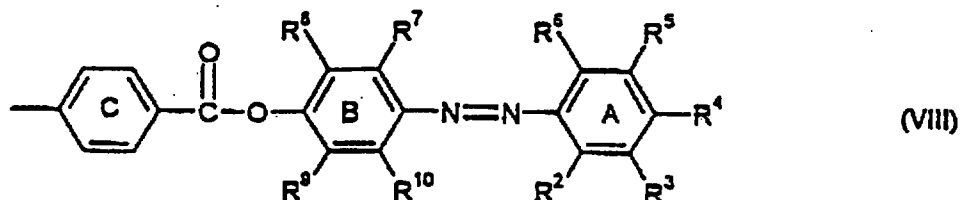
R^7 to R^{11} independently of one another have the meanings specified above for R^7 to R^{10} .

20

The ring A preferably denotes a thiophene, thiazole, oxazole, triazole, oxadiazole or thiadiazole radical.

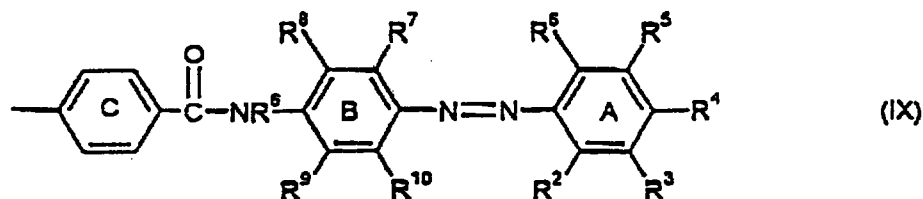
Preferred radicals $-Q^1-A$ and $-Q^2-P$ correspond to the formulae

25



30

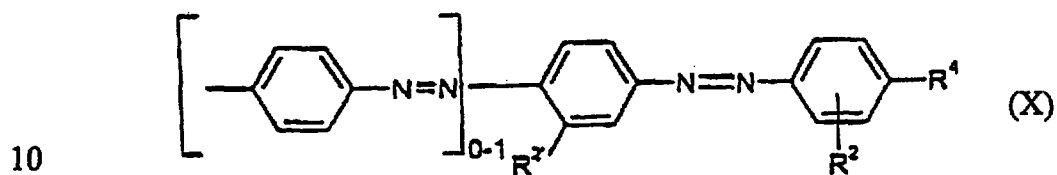
or



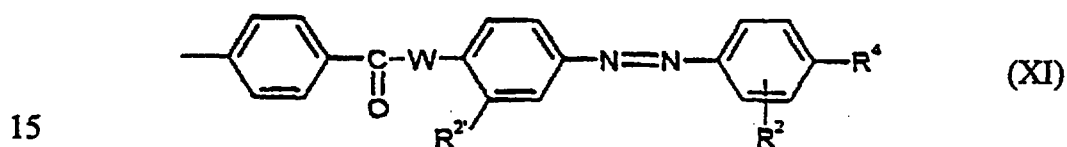
wherein

R^1 to R^{10} have the meanings specified above.

5 Preferred groups A and P correspond to the formulae



and



wherein

20 R^2 denotes hydrogen or cyano,

$R^{2'}$ denotes hydrogen or methyl,

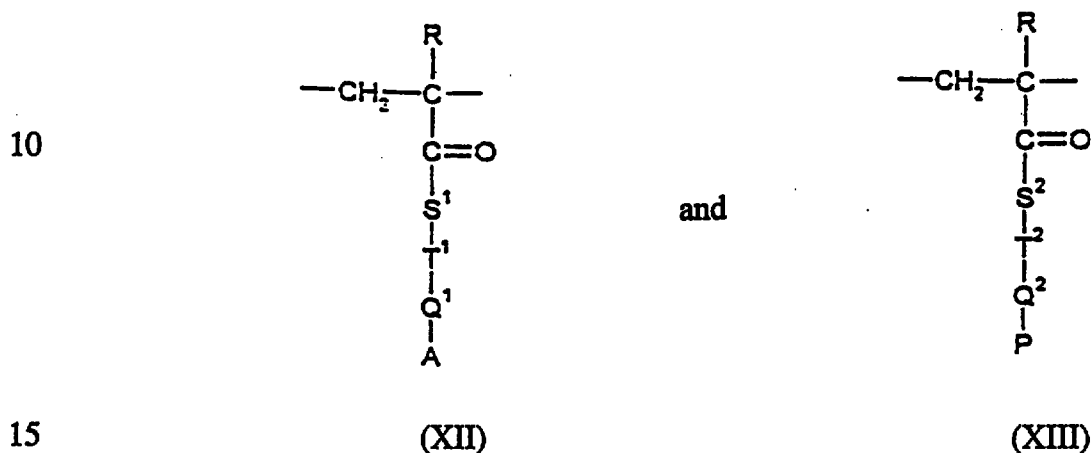
W denotes oxygen or NR^1 , and

25 R^4 denotes nitro, cyano, benzamido, p-chloro, p-cyano, p-nitrobenzamido or dimethylamino.

Common to the above formulae is the fact that substitutions in the 4-, 2,4- and 3,4-positions of the ring A are particularly preferred.

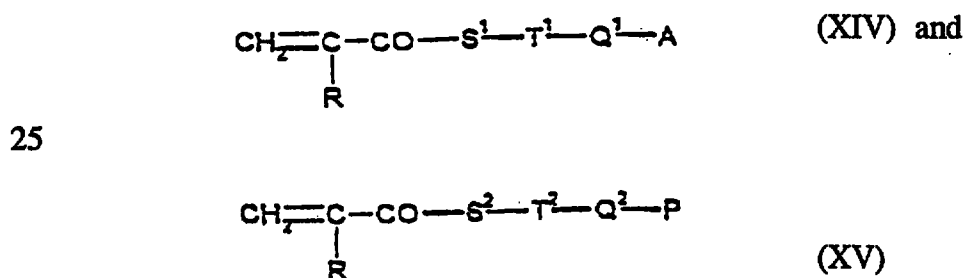
For these preferred groups A and P, preferred groups $-S^1-T^1-Q^1-$ and $-S^2-T^2-Q^2-$ correspond to the formulae $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ and $-OCH_2CH_2NR^1-$.

- 5 The preferred polymers according to the invention contain only repeating units with the side groups I and II, and more particularly preferably those of the formulae



where R = H or, preferably, methyl.

- 20 The corresponding preferred monomers for introducing the side groups I and II thus correspond to the formulae



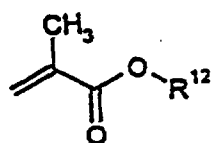
30

The side groups (I) and (II) are thus preferably joined to (meth)acryloyl groups $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-$ where R = hydrogen or methyl.

Preferably the main chain of the side-group polymers is formed from monomers that carry the side groups (I), from monomers that carry the side group (II), and optionally from further monomers, in which connection in particular the proportion of the monomers that exhibit the side group (I) is 10 to 95 mole %, preferably 20 to 70 mole %, the proportion of the monomers that exhibit the side group (II) is 5 to 90 mole %, preferably 30 to 80 mole %, and the proportion of the further monomers is 0 to 50 mole %, in each case referred to the sum of all incorporated monomer units.

As "further" repeating units, all basic building blocks which can be incorporated chemically into the side-group polymer are suitable. They substantially serve simply to reduce the concentration of the side groups I and II in the polymer and thus produce, as it were, a "dilution" effect. In the case of poly(meth)acrylates the "further" monomer include ethylenically unsaturated copolymerisable monomers that preferably carry α -substituted vinyl groups or β -substituted alkyl groups, preferably styrene; however, also suitable are for example nuclear-chlorinated and alkylated or alkenylated styrenes, the alkyl groups being able to contain 1 to 4 carbon atoms and the alkenyl groups being able to contain 2 to 4 carbon atoms, for example vinyl toluene, divinyl benzene, α -methyl styrene, tert.-butyl styrenes, chlorinated styrenes; vinyl esters or carboxylic acids with 2 to 6 carbon atoms, preferably vinyl acetate, vinyl pyridine, vinyl naphthalene, vinyl cyclohexane, acrylic acid and methacrylic acid and/or their esters (preferably vinyl, allyl and methallyl esters) with 1 to 4 carbon atoms in the alcohol component, their amides and nitriles, maleic anhydride, maleic acid semi-esters and dyesters with 1 to 4 carbon atoms in the alcohol component, maleic acid semi-amides and diamides and cyclic imides such as N-methyl maleimide or N-cyclohexyl maleimide, allyl compounds such as allyl benzene and allyl esters such as allyl acetate, phthalic acid diallyl esters, isophthalic acid diallyl esters, fumaric acid diallyl esters, allyl carbonates, diallyl carbonates, triallyl phosphate and triallyl cyanurate.

Preferred "further" monomers correspond to the formula



(XVI)

wherein

- 5 R¹² denotes an optionally branched C₁-C₆ alkyl radical or a radical containing at least one further acrylic radical.

10 The polymers according to the invention may also contain more than one side group that falls under the definition of (I), or more than one side group that falls under the definition of (II), or several side groups that fall under the definition of both (I) and (II).

15 The polymers according to the invention preferably have glass transition temperatures T_g of at least 40°C. The glass transition temperature may be determined for example according to B. Vollmer, Grundriß der Makromolekularen Chemie (Foundations of Macromolecular Chemistry), pp. 406 to 410, Springer-Verlag, Heidelberg 1962).

20 The polymers according to the invention generally have a weight average molecular weight of 3000 to 2000000, preferably 5000 to 1500000, as determined by gel permeation chromatography (calibrated with polystyrene).

25 Structural elements with a high dimensional anisotropy and high molecular polarisability anisotropy are the prerequisite for high values of the optical anisotropy. By means of the structure of the polymers the intermolecular interactions of the structural elements (I) and (II) are adjusted so that the formation of liquid crystal order states is suppressed, and optically isotropic, transparent non-scattering films can be produced. On the other hand the intermolecular interactions must nevertheless be strong enough so that, on irradiation with polarised light, a photochemically induced, co-operative, directed re-orientation process of the side groups is effected.

30

In the optically isotropic, amorphous polymers according to the invention extremely high values of the optical anisotropy can be induced by irradiation with polarised light. The measured values of the change in double refraction Δn are between 0.05 and 0.8.

5

As light there is preferably used linearly polarised light whose wavelength lies in the range of the absorption bands of the side groups.

10

The present invention also provides polymers in which double refraction changes Δn of more than 0.15, preferably more than 0.2, and in particular more than 0.4, can be inscribed using polarised light. The value Δn should be measured as described hereinafter:

15

20

25

First of all in each case the absorption maxima $\lambda_{\max 1}$ and $\lambda_{\max 2}$ are measured in both homopolymers. A double refraction change is produced by irradiating a film of the copolymer to be tested using linearly polarised light of a wavelength of $(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}):2$. For this purpose the samples are irradiated with polarised light in the direction of the normal to the surface. The output of the light source should be 1000 mW/cm²; in the case that the copolymer is destroyed under these conditions, the output of the light source is reduced in 100 mW steps until the copolymer is no longer destroyed by the irradiation. The irradiation is continued until the double refraction no longer changes. The double refraction change that is produced is measured with a selective wavelength of $[(\lambda_{\max 1} + \lambda_{\max 2}):2] + 350 \pm 50$ [nm]. The polarisation of the measuring light should form an angle of 45° relative to the direction of polarisation of the inscribing light.

30

The preparation of the side-group monomers and their polymerisation can be carried out according to processes known in the literature; see for example Makromolekulare Chemie 187, 1327-1334 (1984), SU 887 574, Europ. Polym. 18, 561 (1982) and Liq. Cryst. 2, 195 (1987), DD 276 297, DE-OS 28 31 909 and 38 08 430. The polymers according to the invention are generally prepared by free-radical copolymerisation of the monomers in suitable solvents, for example aromatic

hydrocarbons such as toluene or xylene, aromatic halogenated hydrocarbons such as chlorobenzene, ethers such as tetrahydrofuran or dioxane, ketones such as acetone or cyclohexanone, and/or dimethyl formamide in the presence of radical-donating polymerisation initiators, for example azobis(isobutyronitrile) or benzoyl peroxide, at elevated temperatures, generally at 30 to 130°C, preferably at 40 to 70°C, with exclusion of water and air as far as possible. Isolation can be carried out by precipitation with suitable agents, for example methanol. The products can be purified by re-precipitation, for example with chloroform/methanol.

The present invention thus also provides a process for preparing the side-group polymers by copolymerisation of the corresponding monomers.

The polymers are processed into layers whose thickness is 0.1 to 500 μm , preferably 1 to 30 μm , particularly preferably 2 to 10 μm . They can be cast from solution, applied with a knife, dipped, or spin coated. They can form self-supporting films. Preferably however they are applied to supporting materials. This can be effected by various techniques known per se, the process being selected according to whether a thick or thin layer is desired. Thin layers may be produced for example by spin coating or knife application from solutions or the melt, while thicker layers may be produced by melt pressing or extrusion.

It is possible successfully to produce isotropic films without the need for time-consuming and costly orientation processes using external fields and/or surface effects. The films can be applied to substrates by spin coating, immersion, casting or other technologically easily controllable coating processes, introduced between two transparent plates by pressing or inflow, or can simply be produced as self-supporting films by casting or extrusion. Such films can also be produced from liquid-crystal polymers that contain the structural elements in the aforescribed sense, by sudden cooling, i.e. at a cooling rate of $> 100 \text{ K/min}$, or by rapidly draining off the solvent.

The invention therefore also provides films (both self-supporting and in the form of coatings) formed from the aforescribed polymers, as well as supports coated with these films.

- 5 The side-group polymers according to the invention are optically isotropic, amorphous, transparent and non-light-scattering in the glassy state of the polymers and can form self-supporting films.

10 Preferably however they are applied to supporting materials, for example glass or plastics films. This can be effected by various techniques known per se, the particular process being chosen according to whether a thick or thin film is desired. Thin films can be produced for example by spin coating or knife application from solutions or from the melt, while thicker films can be produced by filling pre-prepared cells, or by melt pressing or extrusion.

15 The polymers can be used for digital or analog data storage in the widest sense, for example for optical signal processing, for Fourier transforms and folding or in coherent optical correlation techniques. The lateral resolution is limited by the wavelength of the inscribing light, and permits a pixel size of 0.45 to 3000 μm ,
20 preferably a pixel size of 0.5 to 30 μm .

This property makes the polymers particularly suitable for processing images and for information processing by means of holograms, which can be reproduced by illuminating with a reference beam. Similarly, the interference pattern can store two
25 monochromatic coherent light sources with constant phase relation. Accordingly, three-dimensional holographic images can be stored. The images are read by illuminating the hologram with monochromatic, coherent light. On account of the relationship between the electrical vector of the light and the associated preferred direction in the storage medium, a higher storage density can be achieved than with
30 a purely binary system. With analog storage values of the grey scale can be adjusted continuously and locally resolved. Information that is stored in an analog manner can be read in polarised light, and the positive or the negative image can be

created depending on the position of the polarisers. In this connection the contrast of the film produced by the phase displacement of the ordinary and extraordinary beam between two polarisers can be utilised, the planes of the polariser advantageously forming an angle of 45° relative to the plane of polarisation of the inscribing light, and the plane of polarisation of the analyser being either at right angles or parallel to that of the polariser. Another possibility is to detect the angle of deflection of the reading light produced by induced double refraction.

The polymers can be used as optical components that can be passive or can be actively switched, in particular for holographic optics. The high light-induced optical anisotropy can thus be used for the electrical modulation of the intensity and/or polarisation state of light. Accordingly, components can be produced from a polymer film by holographic structuring that have image-forming properties comparable to lenses or gratings.

The layers can be used for the serial recording of light-transmitting data of all types, especially of images in the medical sector.

The invention therefore also provides for the use of the optically anisotropic substrates in information technology, especially as structural elements and components for storing and processing information, preferably images, and as holographic recording material.

The percentage figures in the following examples refer, unless otherwise stated, in each case to parts by weight.

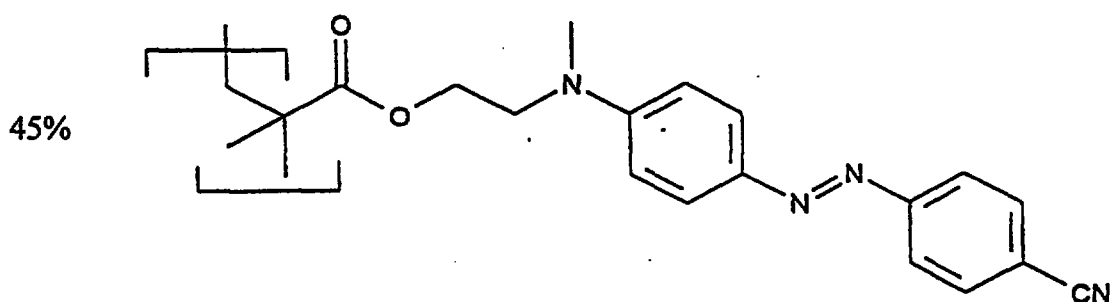
Examples

Example 1

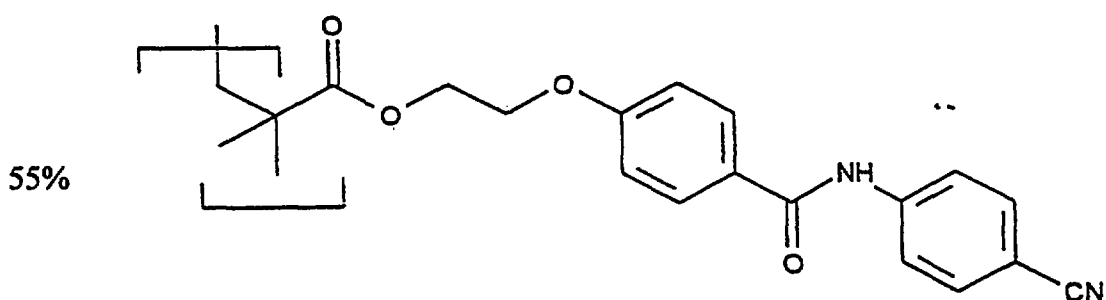
5 1.1 Pre-exposure

Glass plates of size 2 x 2 cm were spin coated with a solution of the polymer with repeating units of the following formulae:

10



15



20

25

In order to achieve as homogeneous a pre-exposure as possible, the plates were pre-exposed (from a distance of 2 cm) on a commercially available light box (Planilux, Type LJ-S, light source: 2 light tubes (each of output 15 Watt) connected up to a foil polariser) following which the transmission values were measured between two crossed polarisers. 7.6% transmission was obtained after 1 hour's pre-exposure, and 13.7% after 2 hours' pre-exposure.

30

1.2 Inscription and measuring arrangement

An arrangement consisting of a linearly polarised He-Ne laser connected to an expansion optics system, sample holder, rotatable polarisation filter as well as an Ulbricht sphere with a connected photocell powermeter is used to measure the inscribed double refraction. The inscribed samples are aligned relative to the polarisation direction of the He-Ne laser so that the angle relative to the polarisation direction of the inscribing laser is 45° . The transmitting direction of the polarisation filter is at right angles to the direction of the sampling He-Ne laser. In this configuration the transmitted laser power is measured as a function of the inscribing power on the corresponding sample field. An additional measurement of the transmitting power at a non-inscribing sample site in the "open" position of the polarisation filter serves for normalisation.

15

1.3 Inscription

Flat surfaces (flat fields) are inscribed using the aforescribed recorder arrangement. The polarisation direction of the inscribing laser was at right angles to the transmitting direction of the foil polariser used for the pre-exposure. The relevant data of the inscribing arrangement are as follows:

	Laser source: Ar-ion laser, linearly polarised.	
	Single line operation, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$	
25	Laser power in the plane of the image	max 280 mW
	Laser spot size	7 - 8 μm
	Pixel size (line spacing)	5.4 μm
	Scanning length	7.41 mm
	Scanning height	5.82 mm
30	Scanning speed (in the line direction)	0.6 to 23.8 m/sec

The illumination energy in the plane of the image is determined by the laser power in the plane of the image as well as by the scanning speed.

- 5 The following change in transmission is obtained according to the energy of the inscribing light (scanning speed 23.8 m/sec; T = sample transmission in %, E = inscribing energy in [10^6 mJ/m²]) (see Fig. 1).

The following characteristic data can be derived from the measurement data:

- 10 Total density stroke in the inscribing region $\delta D = 0.9$
 Gradation in the "linear" part of the curve $g = 1.9$
 Energy density to achieve δD $E = 1.3 \times 10^6$ mJ/m²
- 15 The inscribed information is stable on storage at room temperature.

Examples 2 - 20

- 20 If a polymer having the repeating units shown hereinafter is employed in place of the polymer used in Example 1, and otherwise the same procedure is employed as described in Example 1, it is found that:

In Tables 1, 2, 3 and 4 the symbols have the following meanings:

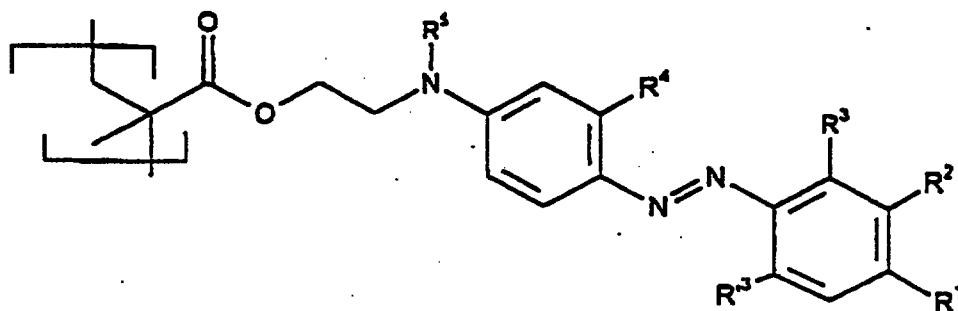
25

- R is the substituent corresponding to formulae 2, 3, 4, 5,
 λ is the wavelength of maximum absorption,
 Δn is the change in double refraction achieved in a first process,
 x is the content of antenna component in the copolymer,
 30 E is the inscribing energy, and
 ϵ is the optical density at the inscribing wavelength of 514 nm.

Repeating units

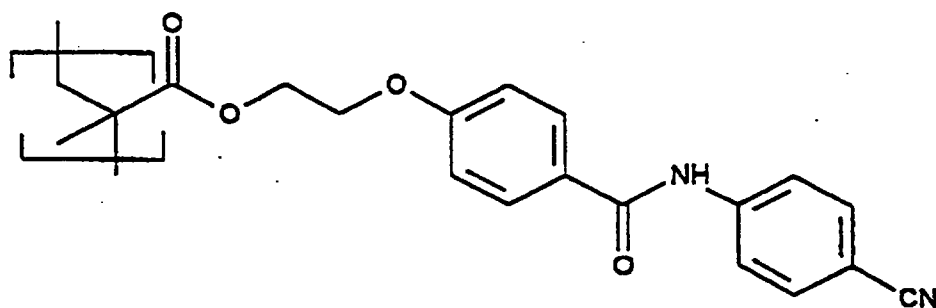
5

x%



10

100-x%



15

Table 1

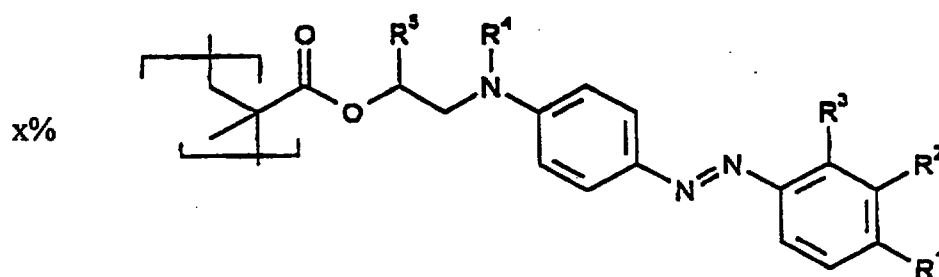
		R ¹	R ²	R ³	R ³	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	α	T _g	E	ϵ
5	2	CN	C	H	H	CH ₃	Et	490	0.043	50	142	1.3	3.36
	3	CN	H	H	H	H	Me	472	0.029	45	141	1.6	3.19
	4	CN	H	CN	H	H	Me	490	0.077	50	144	1.8	2.5
	5	NO ₂	H	Cl	H	H	Me	490	0.057	49	129	1.9	1.8
	6	NO ₂	H	H	H	H	Et	484	0.060	48.5	124	2	1.76
10	7	NO ₂	H	H	H	H	Me	469	0.116	44	136	2.1	3
	8	NO ₂	H	H	H	H	Et	502	0.022	50	131	2.3	3.4
	9	CH ₃	H	CN	CN	H	Me	483	0.029	51	130	2.4	3.38
	10	CN	H	H	H	H	Me	436	0.074	58	138	2.7	2.13
	11	CN	H	H	H	CH ₃	Et	488	0.03	50	134	2.8	3.43
15	12	OCH ₃	H	H	H	H	Me	403	0.048	75	118	3.6	0.24
	13	Cl	H	H	H	H	Me	412	0.042	60	99	3.7	0.52
	14	CN	H	H	H	H	Me	452	0.057	75	133	4.1	1.75
	15	Br	H	H	H	H	Me	416	0.016	52	137	4.2	1.51
	16	CH ₃	H	H	H	H	Me	408	0.05	40	133	4.3	0.57
20	17	OCH ₃	H	Cl	H	H	Me	414	0.032	50	133	4.3	0.3
	18	OCH ₃	H	H	H	H	Me	407	0.079	45	128	4.5	0.2
	19	OCH ₃	H	H	H	H	Me	406	0.041	60	123	4.5	0.24
	20	OCH ₃	H	H	H	H	Me	410	0.028	28	132	5.7	0.19

Examples 21 - 30

If a polymer having the repeating units shown hereinbelow is used in place of the polymer employed in Example 1 and otherwise the same procedure is employed as described in Example 1, it is found that:

For the meaning of the values in the Tables, see Example 2:

10



15

20

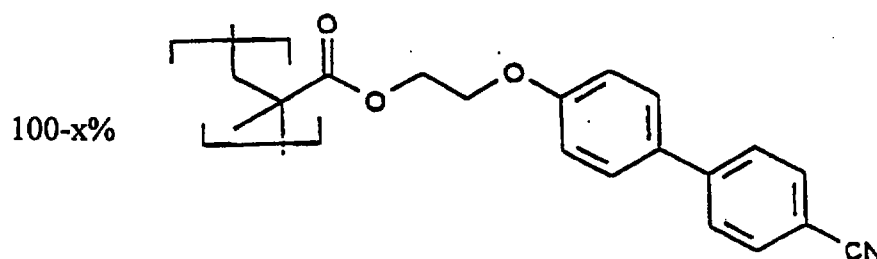


Table 2

		R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	λ	Δn	x	E	ϵ
5	21	CN	H	H	Me	H	439	0.027	60	1.2	-
	22	CN	H	CN	Me	H	502	0.038	40	1.4	3.34
	23	CN	CN	H	Me	H	482	0.032	40	2.3	2.24
	24	CN	H	H	Et	Me	446	0.023	40	2.3	1.7
	25	CF ₃	H	H	Me	H	420	0.041	40	2.4	0.6
10	26	SO ₂ CF ₃	H	H	Me	H	460	0.096	40	2.5	1.91
	27	OCH ₃	H	H	Me	H	407	0.034	40	3.4	0.2
	28	CN	H	H	Me	H	450	0.029	40	4.5	-
	29	CN	H	H	Me	H	450	0.024	40	4.8	-
	30	OCH ₃	H	H	Me	H	412	0.014	60	6.6	0.18

15

Examples 31 and 32

If a homopolymer having the repeating units shown hereinbelow is used in place of the polymer employed in Example 1 and otherwise the same procedure is employed as described in Example 1, it is found that:

20

For the meaning of the values in the Tables, see Example 2:

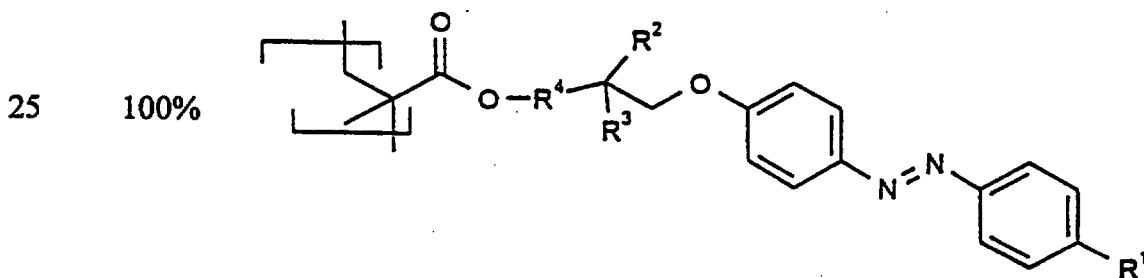


Table 3

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ	n	x	E	ϵ
31	CN	Me	H	-	365	0.055	100	3.5	0.2
32	CN	Me	Me	CH ₂	365	0.042	100	3.8	0.2

5

Examples 33 - 36

If a polymer having the repeating units shown below is used in place of the polymer employed in Example 1 and otherwise the same procedure is employed as described in Example 1, it is found that:

10

For the meaning of the values in the Table, see Example 2:

15

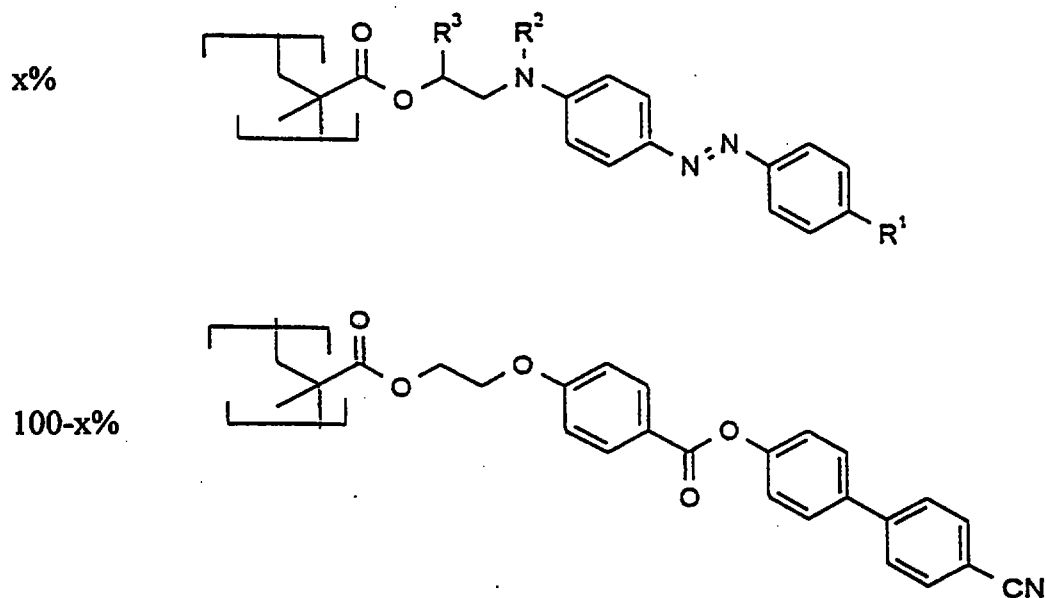


Table 4

	R ¹	R ²	R ³	λ	Δn	x	E	ε	
5	33	CN	Et	Me	443	0.042	60	1.6	1.1
	34	CN	Et	Me	444	0.039	50	1.8	1.1
	35	CN	Et	Me	446	0.067	40	2.2	0.79
	36	CF ₃	Me	H	420	0.032	60	2.2	0.4
	37	CF ₃	Me	H	420	0.022	70	3.3	0.4

10

Example 38

A sample prepared as described in Example 1 is subjected to the following test cycle:

15

38.1 Pre-exposure of the sample on the light box with connected polarisation foil (exposure time: 1 hour)

20

38.2 Inscription with the recorder arrangement at various laser powers with polarisation of the inscribing laser at right angles to the polarisation of the pre-exposure

25

38.3 Renewed exposure of the inscribed sample on the light box with connected polarisation foil, the transmission direction of the polariser being the same as in the first pre-exposure (exposure time: 7 - 8 hours)

38.4 Inscription with the recorder arrangement under the same conditions as described above.

30

Transmission of the sample after renewed pre-exposure (see Fig. 2).

Fig. 2: Sample transmission T in [%] after renewed pre-exposure as a function of E [10^6 mJ/m²]:

5 Transmission at places at which no thermal structures have been inscribed: filled rectangles

Transmission at the places which the thermal structures have been produced in the inscription process: open rectangles

10 Fig. 3: Transmission of the sample after renewed inscription in [%] as a function of E [10^6 mJ/m²]

Immediately after the inscription: open rectangles

15 Initial situation after the "extinction exposure": filled rectangles (see Fig. 3)

End result:

20 The inscribed patterns can be completely extinguished by renewed pre-exposure at the places at which no thermal structures have been produced. Thermally inscribed structures remain however after the extinction exposure and reduce as a result of scattering the sample transmission at the corresponding places.

On renewed inscription the behaviour of the sample is equivalent to the original inscription test, which is illustrated by the following Fig. 4 (see Fig. 4).

25

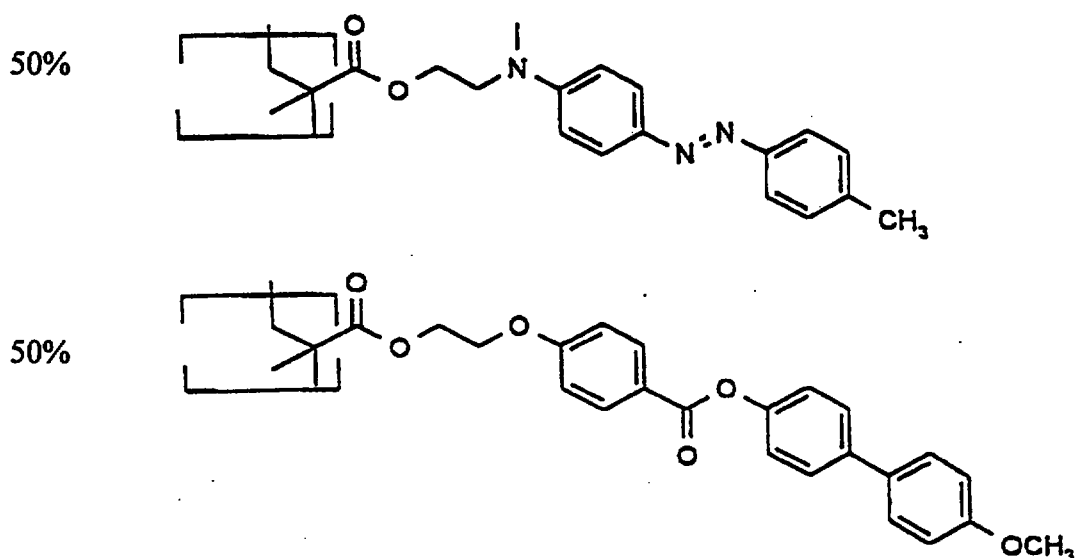
Fig. 4: Standardised sample transmission T [%] as a function of the inscription energy E [10^6 mJ/m²]

After the first inscription: filled rectangles

30 After the second inscription: open rectangles

Example 39

Two samples produced as in Example 1 but from a polymer having repeating units of the formulae



are pre-exposed as described in Example 1; more specifically one sample is pre-exposed to a transmission of 49%, and the other to a transmission of 61%. The further procedure is as described in Example 1, and the decrease in transmission in [%] with increasing inscription energy E in [10^6 mJ/m²] is obtained as shown in the following Fig. 5 (see Fig. 5).

Measurement values from inscription test "49% transmission": filled rectangles

Measurement values from inscription test "61% transmission": open rectangles

Example 40 Preparation of the polymers**1.1 Preparation of the monomers****5 1.1.1 From methacrylic chloride**

100 g of N-methyl-N-(2-hydroxymethyl)-aniline are dissolved in 100 ml of chloroform. 182.6 g of triethylamine and 137.2 g of methacrylic chloride are slowly added dropwise at 40°C while stirring, and stirring is continued at 40°C
10 overnight. 500 ml of chloroform are then added to the reaction solution, which is shaken with five lots of 200 ml of water. The organic phase is dried over anhydrous magnesium sulfate, copper (I) chloride is added thereto, and the organic phase is distilled in a high-vacuum after distilling off the solvent. The methacrylic ester of hydroxyethylaniline distils over as a water-clear liquid at 127-130°C/55
15 mbar. The yield is 49.5 g.

1.1.2 From methacrylic acid

50 ml of concentrated sulfuric acid are added dropwise at room temperature while
20 stirring to a solution of 100 ml of N-methyl-N-(2-hydroxyethyl)-aniline, 265 ml of methacrylic acid and 26.5 g of hydroquinone in 398 ml of chloroform. After standing overnight the mixture is heated and the reaction water is removed by azeotropic distillation. After the solution has cooled the pH is adjusted to 7 to 8 with concentrated aqueous sodium carbonate solution, and the product is extracted
25 from this solution by shaking with ether. The product is worked up further as described above, a yield of 56 g being obtained.

1.1.3 Monomer with the terminal group A

30 7.15 g of 2,4-dicyanoaniline are diazotised with 24 g of nitrosylsulfuric acid at 0 to 5°C in a solution of 100 ml of glacial acetic acid, 20 ml of phosphoric acid and 7.5 ml of sulfuric acid and stirred for 1 hour. The reaction mixture is added to a

solution of 15.3 g of N-methyl-N-(2-methacryloyloxyethyl)-aniline and 1.5 g of urea in 60 ml of glacial acetic acid, the temperature being kept at 10°C. After stirring briefly, the reaction mixture is adjusted to a pH of 3 with sodium carbonate solution, the precipitate is suction filtered, washed with water and dried. 14.4 g of a red solid is obtained, which can be used directly without further purification.

1.1.4 Monomer with the terminal group P

27.6 g of 4-amino-2',4'-dicyanoazobenzene in 500 ml of dioxane are added to a solution of 33 g of 4-(2-methacryloyloxy)-ethoxybenzoic acid chloride in 100 ml of dioxane, the mixture is stirred for 2 hours, and the product is precipitated by pouring the solution into 2 l of water. The precipitate is suction filtered, dried, and purified by recrystallising it twice from dioxane. The yield is 30.4 g of orange-red crystals with a melting point of 215 - 217°C.

1.2 Preparation of the copolymer

2.7 g of the monomer 1.1.3 and 5.19 g of the monomer 1.1.4 are polymerised at 70°C in 75 ml of DMF under argon as protective gas, and with 0.39 g of azobis(isobutyronitrile) as polymerisation initiator. After 24 hours the reaction solution is filtered, the DMF is distilled off, and the residue is boiled off with methanol to remove unreacted monomer and is finally dried at 120°C in a high vacuum. 7.18 g of an amorphous copolymer is obtained having a glass transition temperature of 144°C, the optical properties of which are specified in Example 42.5.

Further polymers can be prepared in a similar way.

Example 41 Variation of the spacing of the absorption maxima

Preparation of the measurement samples: glass plates of size 2 x 2 cm and 1.1 mm thick are placed in a spincoater (Süss RC 5 type) and coated at 2000 revs/min for

absolute tetrahydrofuran. The layer is 0.9 μm thick, transparent and amorphous. Between crossed polarisers the surface appears uniformly dark in daylight. There are no signs of polarising regions.

5 The small measurement plates are exposed with a Ar-ion laser with an output of 250 mW/cm^2 at a wavelength of 514 nm, a double refraction being obtained. The maximum achievable double refraction Δn in the polymer layer is determined in two steps:

10 First of all the maximum inducible path difference $\Delta\lambda$ producing a brightening between crossed polarisers is determined by measurement with an Ehringhaus compensator. The quantitative determination is performed by compensating the brightening; this is achieved by rotating a quartz crystal placed in the beam path, which alters the optical path length and thus the path difference. The path difference
15 at which the brightening is fully compensated is now determined. The measurement must be carried out with light of a wavelength that lies outside the absorption range of the compounds, in order to avoid resonance effects. As a rule a He-Ne laser of emission wavelength 633 nm is sufficient, and with long-wave absorptions the measurement is performed with light from a diode laser of wavelength 820 nm. The
20 selection wavelength that is used is given in the following Tables under the column heading " λ ".

In a second step the layer thickness of the polymer is measured with a mechanical layer thickness measuring device (Alphastep 200, manufactured by Tencor
25 Instruments).

The double refraction change Δn is determined from the quotient of the path difference $\Delta\lambda$ and the layer thickness d :

30

$$\Delta n = \frac{\Delta\lambda}{d}$$

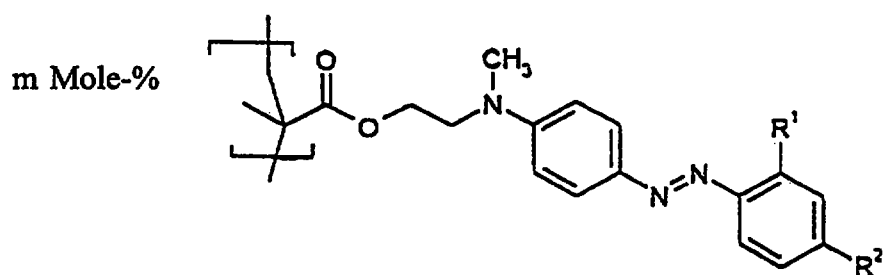
The absorption maxima are determined by evaluating the UV/visual absorption spectra. With extreme mixtures it may happen that only one peak can be evaluated. In such cases the non-readable value must be substituted by the value from the corresponding 1:1-copolymer.

5

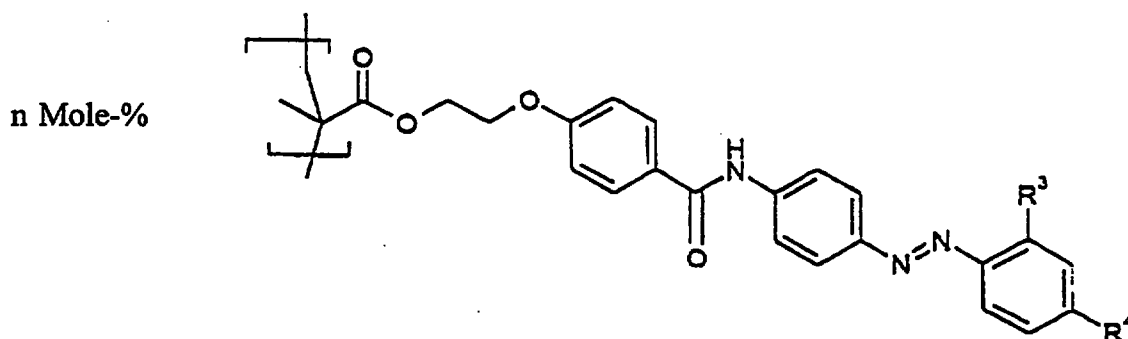
A similar procedure is adopted in the following examples for the preparation of the compounds and the data measurements.

The following are obtained for the case $T^1=T^2$; $Q^1\neq Q^2$, $A\neq P$:

10



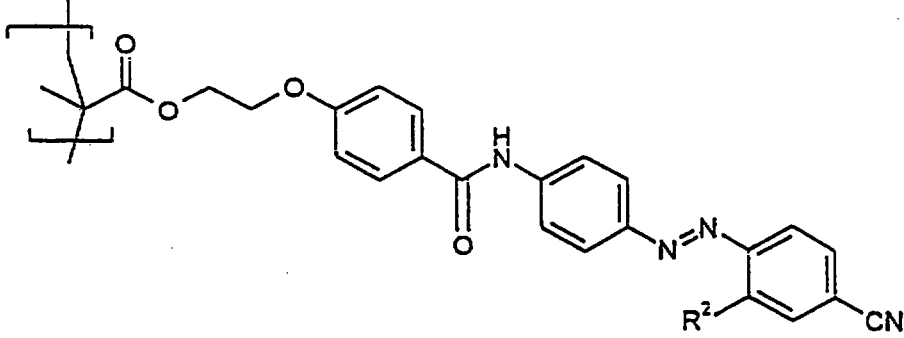
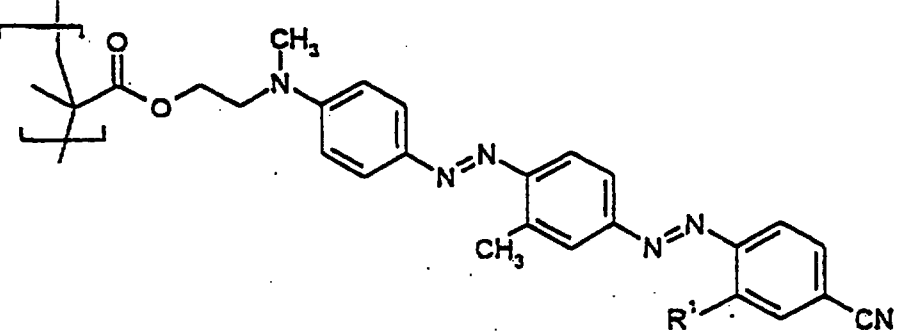
15



20

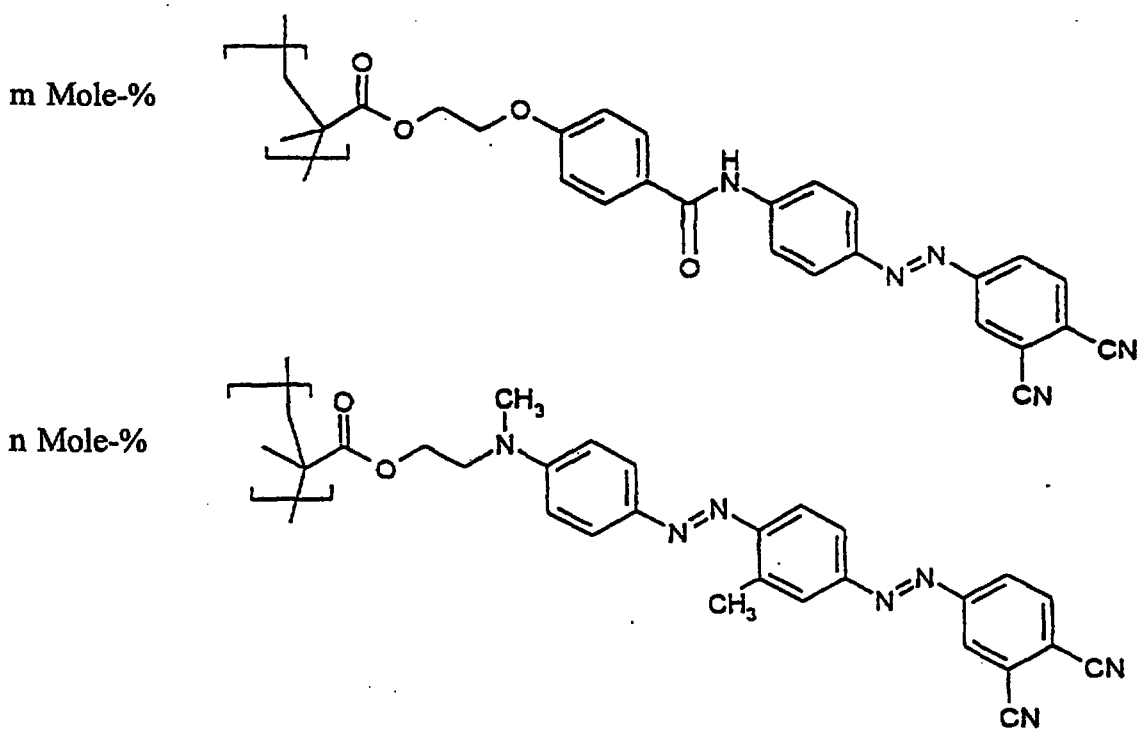
25

Formula 2

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	n	m	mW/cm^2	$\lambda[nm]$
$R^1=H; R^2=CN; R^3=CN; R^4=CN$								
41.1	20 900	25 300	2 600	0.110	70	30	250	820
$R^1=CN; R^2=CN; R^3=H; R^4=CN$								
5 41.2	20 300	27 100	6 800	0.183	60	40	60	633
41.3	20 400	26 700	6 300	0.136	40	60	60	633
$R^1=H; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=CN$								
41.4	21 400	27 000	5 600	0.176	40	60	60	633
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=CN; R^4=CN$								
10 41.5	19 300	25 600	6 300	0.190	70	30	250	820
$R^1=NO_2; R^2=NO_2; R^3=H; R^4=NO_2$								
41.6	18 000	26 700	8 700	0.106	70	30	250	820
15								
20								

Formula 3

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
$R^1=R^2=H$								
41.7	19 400	27 900	8 300	0.197	50	50	250	820
$R^1=H;R^2=CN$								
5 41.8	20 000	25 400	5 400	0.287	70	30	250	820
$R^1=CN;R^2=CN$								
41.9	19 000	25 900	6 900	0.295	60	40	250	820
$R^1=CN;R^2=H$								
41.10	19 000	27 400	8 200	0.318	40	60	250	820



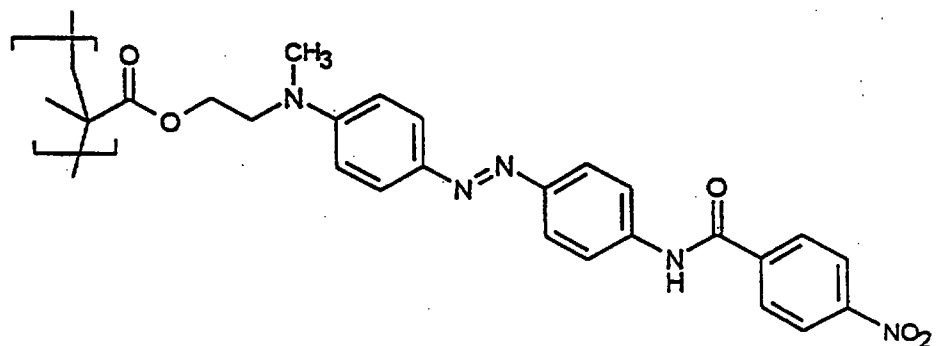
Formula 4

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
41.11	19 200	27 800	8 600	0.148	50	50	250	820

Formula 5

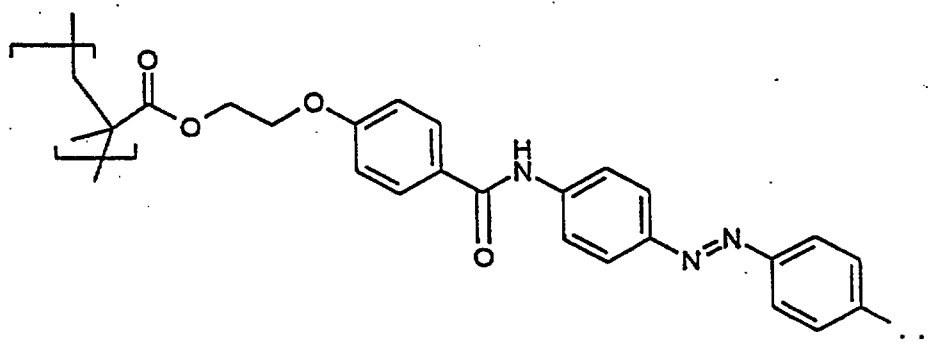
5

n Mole-%



10

m Mole-%



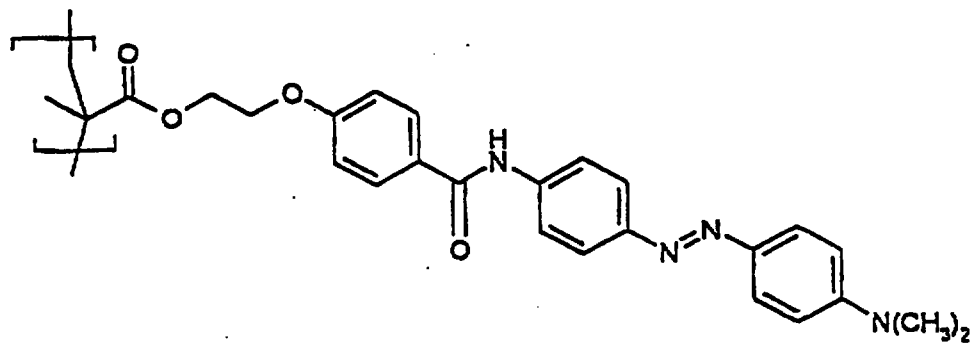
15

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
41.12	20 700	26 000	5 300	0.120	50	50	250	820

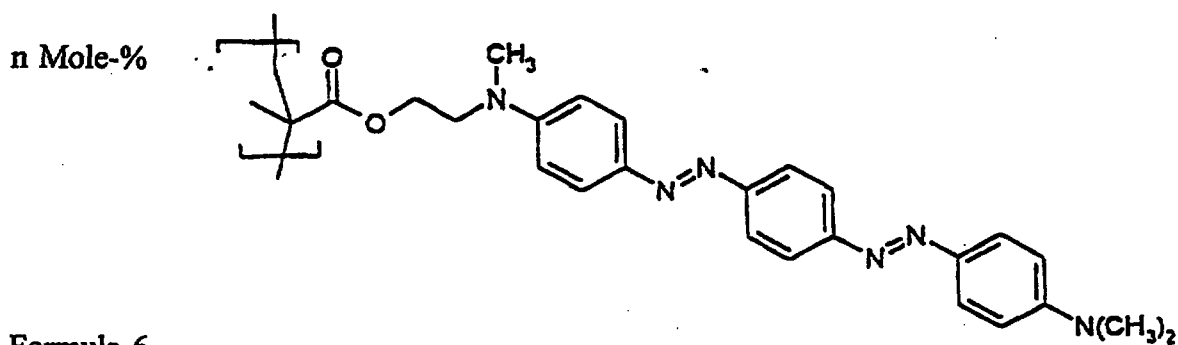
20

25

m Mole-%

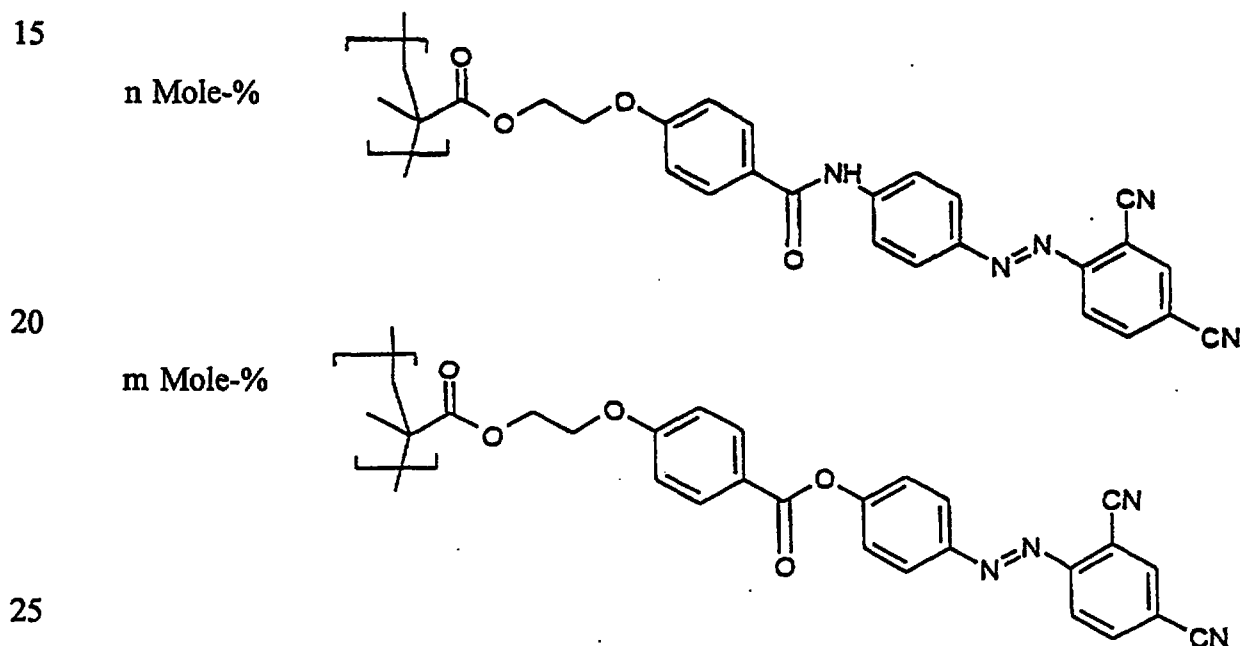


30



	Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
10	41.13	18 900	23 400	4 500	0.250	50	50	250	820

Example 42 $T^1=T^2$; $Q^1 \neq Q^2$, $A = P$



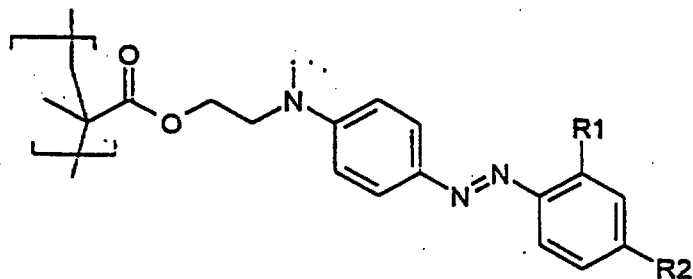
Formula 7

A copolymer of the formula 7 is prepared in a similar manner to Example 1 and a sample is made and measurements are carried out corresponding to Example 2. A double refraction change Δn is obtained, which is inscribed at 488 nm as follows:

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
42.1	25 000	28 000	3 000	0.232	50	50	250	633

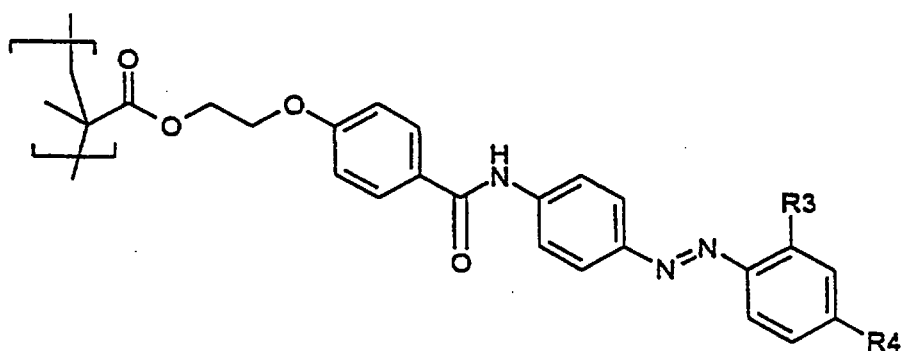
5

n Mole-%



10

m Mole-%



15

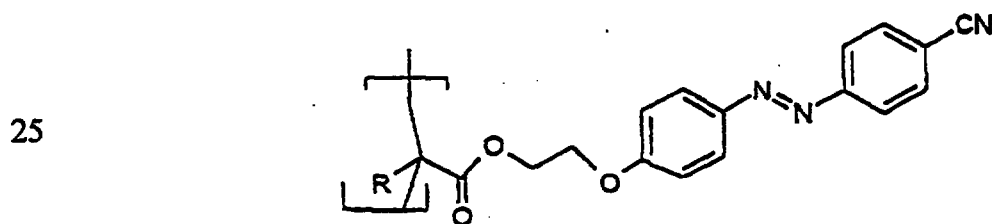
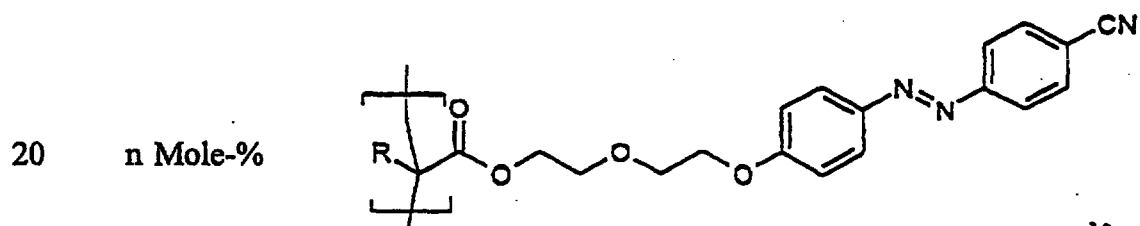
20

Formula 8

Example	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
$R^1=R^2=R^3=R^4=CN$								
42.2	20 400	25 800	5 400	0.175	90	10	120	633
42.3	20 400	25 400	5 000	0.231	80	20	60	633
5 42.4	20 400	25 300	4 900	0.414	70	30	60	633
42.5	20 400	25 000	4 600	0.158	60	40	120	633
$R^1=R^3=H; R^2=R^4=NO_2$								
42.6	19 200	26 700	7 500	0.171	70	30	250	820
42.7	19 800	25 600	5 800	0.145	50	50	250	820
10 42.8	21 300	25 000	2 700	0.116	30	30	250	820

Example 43 $T^1 \neq T^2$; $Q^1=Q^2$, $A = P$

15 A copolymer of the formula



m Mole-%

Formula 9

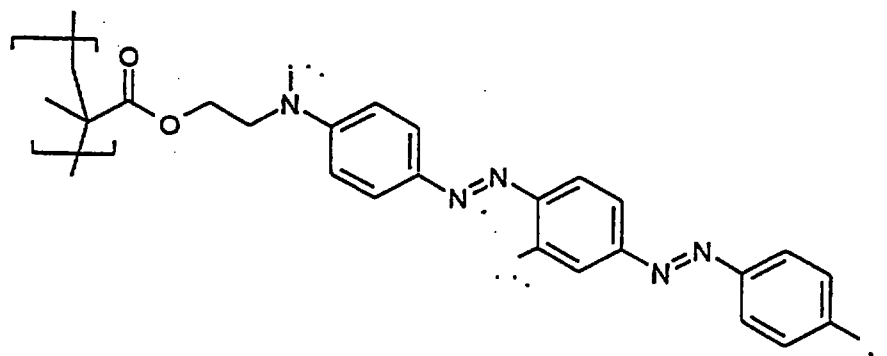
is prepared in a similar manner to Example 1.

Example	ν_A	ν_P	$\Delta\nu_{P-A}$	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
R=CH ₃								
43.1	27 000	27 400	400	0.103	60	40	200	633
R=H								
43.2	27 600	28 300	500	0.104	60	40	200	633

Example 44 $T^1=T^2$; $Q^1=Q^2$, $A \neq P$

10

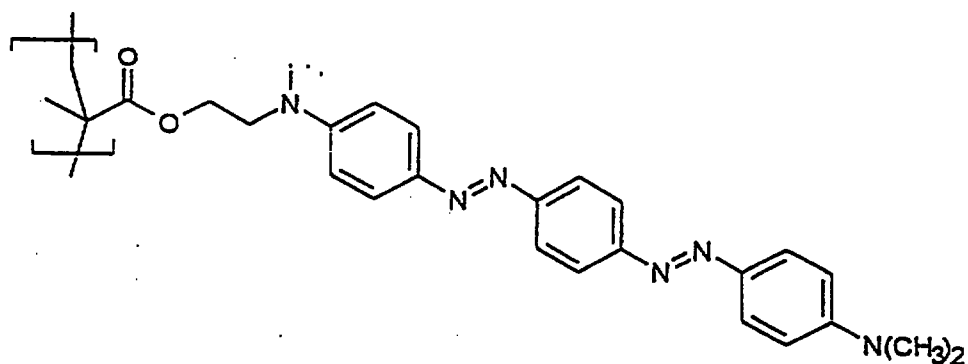
m Mole-%



15

20

n Mole-%



25

Example	v_A	v_P	Δv_{P-A}	Δn	m	n	mW/ cm ²	λ [nm]
44.1	21 600	23 400	1 800	0.211	50	50	60	633

5 **Example 45** Heat stability

10 Glass plates of size 2 x 2 cm are coated as described in Example 1 with a polymer according to Example 3.3, and 11 fields (flat fields) are inscribed so as to produce a series of increasing transmission between circa. 0 and 82% with approximately equal spacing. The transmission is measured immediately after the inscription, and defines the initial state. This sample is left blacked out without further protection for 2 months at room temperature. Following this a further one of these plates is stored in each case for 24 hours at 60°C, 80°C and 120°C in a drying cabinet, and the transmission is re-measured. Four series of values are thus obtained, which are compared with the initial state. The values for the transmission are given in the following Table 1:

15

Table 1

5

10

15

Initial state	2 months/ 20°C	24 h/ 60°C	24 h/ 80°C	24 h/ 120°C
82	75.4	68.9	83.6	72.2
73.8	67.2	65.6	75.4	68.9
65.6	60.7	59.0	64.0	54.1
50.8	45.9	52.5	55.8	49.2
54.1	45.9	52.5	55.8	44.3
19.7	24.6	29.5	37.7	19.7
32.8	21.3	24.6	29.5	16.4
19.7	14.8	14.8	26.2	16.4
9.8	9.8	13.1	16.4	11.5
6.6	6.6	11.5	11.5	9.8
0	0	6.6	8.2	4.9

20

The first column gives the measured values for the freshly prepared sample at room temperature, while column 2 gives the same measurement after 2 months' storage time. The remaining columns correspond to the measurement series after storage at the temperatures specified in the first line. If the values from columns 2 to 5 are plotted against those in column 1, a straight line of gradient 1 is obtained. The grey stages thus do not change under the effect of elevated temperature.

Patent Claims

1. Use of a flat material with an optical anisotropy Δn of 0.001 to 0.95 prepared from photo-addressable polymers, for storing optically available information by partial selective varying of the optical anisotropy.
2. Use according to claim 1 as a holographic recording material.
3. A process for storing a pattern in the flat material to be used according to claim 1, by irradiating with light of an energy density of 10^3 to 10^7 mJ/m² for a duration of 10^{-3} to 10^{-15} sec.
4. A polymer in which an optical anisotropy can be produced by pretreatment, which anisotropy can be varied by exposure for a period of 10^{-3} to 10^{-15} sec.
5. Polymers according to claim 4 that carry side chains of various types on a main chain acting as a backbone, both of which types of chain can absorb electromagnetic radiation (at least for one type, preferably of the wavelength of visible light), with the proviso that the separation of the absorption maxima of the different side chains is at least 200 cm⁻¹ and at most 10 000 cm⁻¹.
6. Polymers according to claim 5, with side groups of the formulae

$$\begin{array}{ll} -S^1 - T^1 - Q^1 - A & \text{(I)} \quad \text{and} \\ -S^2 - T^2 - Q^2 - P & \text{(II)} \end{array}$$

wherein

S^1, S^2 denote independently of one another oxygen, sulfur or NR^1 ,

R^1 denotes hydrogen or C_1 - C_4 alkyl,



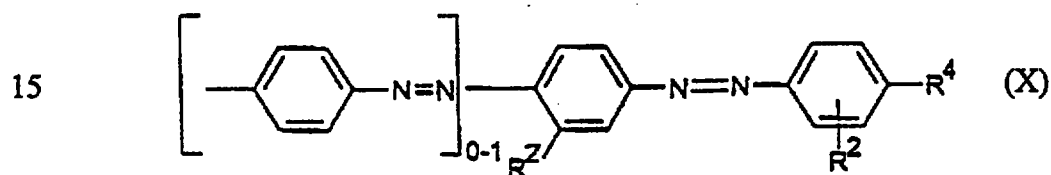
T^1 , T^2 denote independently of one another the radical $(CH_2)_n$, which may optionally be interrupted by $-O-$, $-NR^1-$ or $-OSiR^1_2O-$, and/or may be substituted by methyl or ethyl,

5 n denotes the integers 2, 3 or 4,

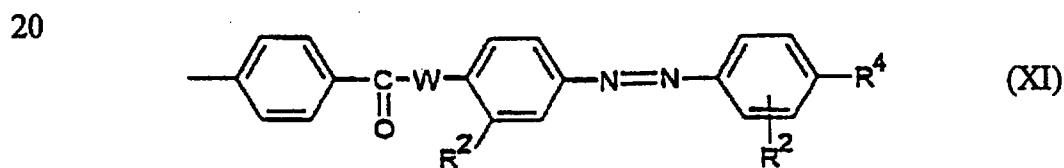
Q^1 , Q^2 independently of one another denote a divalent radical,

10 A , P independently of one another denote a unit that can absorb electromagnetic radiation.

7. Polymers according to claims 4 to 6, A and P corresponding to the formulae



and



25 wherein

R^2 is hydrogen or cyano

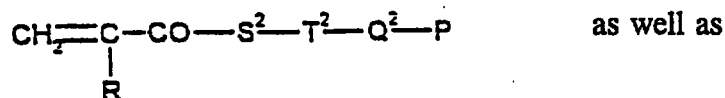
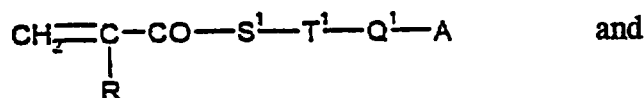
$R^{2'}$ is hydrogen or methyl,

30

W is oxygen or NR^1 , and



- R^4 is nitro, cyano, benzamido, p-chloro, p-cyano, p-nitrobenzamido or dimethylamino.
8. Polymers according to claims 4 to 7, wherein the groups $-S^1-T^1-Q^1-$ and $-S^2-T^2-Q^2-$ correspond to the formulae $-OCH_2CH_2O-$, $-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-$ and $-OCH_2CH_2-NR^1-$.
9. Polymers according to claims 4 to 8, wherein the main chain is a poly(meth)acryloyl.
10. Polymers according to claims 4 to 9, in which double refraction changes Δn of above 0.15 may be inscribed with polarised light.
11. Process for producing polymers according to claims 4 to 10, according to which monomers of the formulae



optionally further monomers are copolymerised with one another.

12. ~~A~~ Films formed from ~~a~~ polymers according to claims 4 to 10.
13. ~~A~~ Supports coated with ~~a~~ films according to claim 12.
14. Use of ~~a~~ polymers according to claims 4 to 10 for producing ~~a~~ optical structural elements.



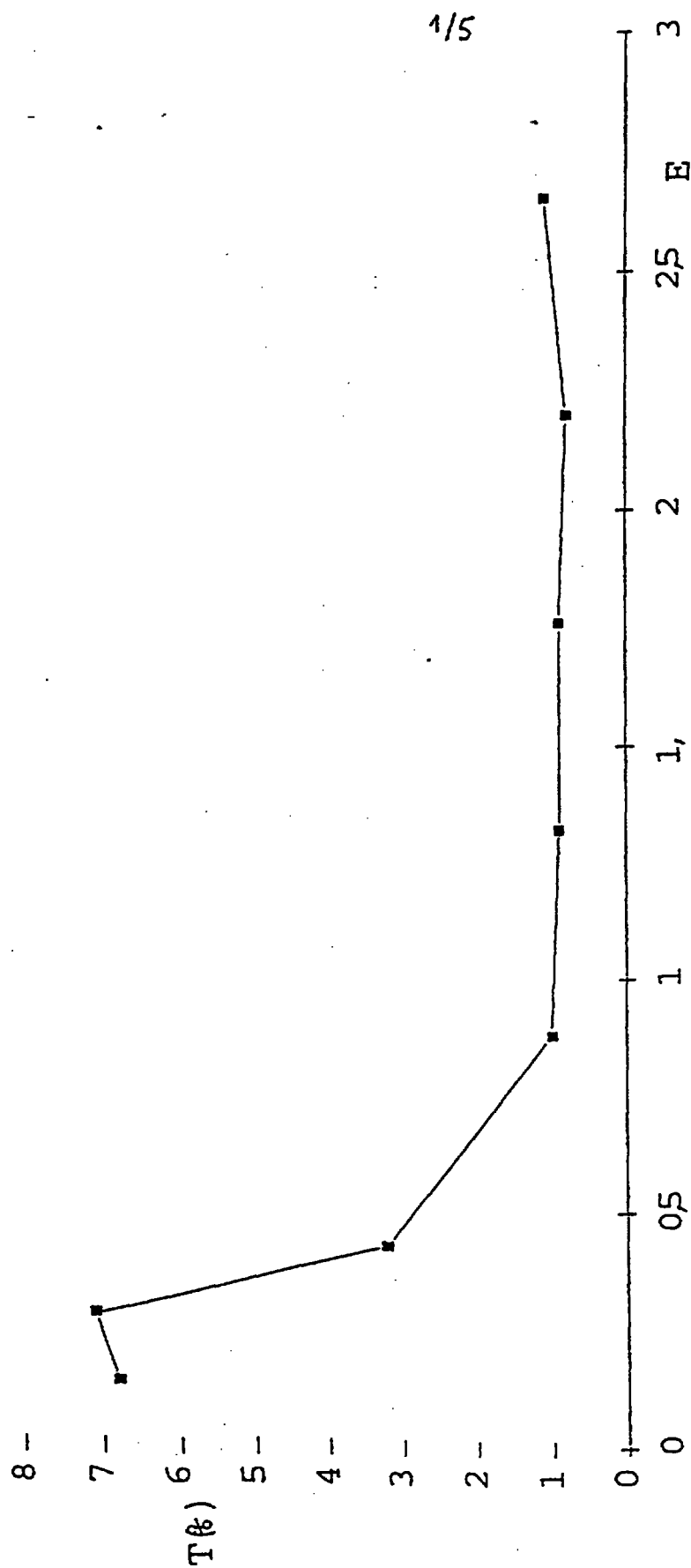


Fig. 1

2/5

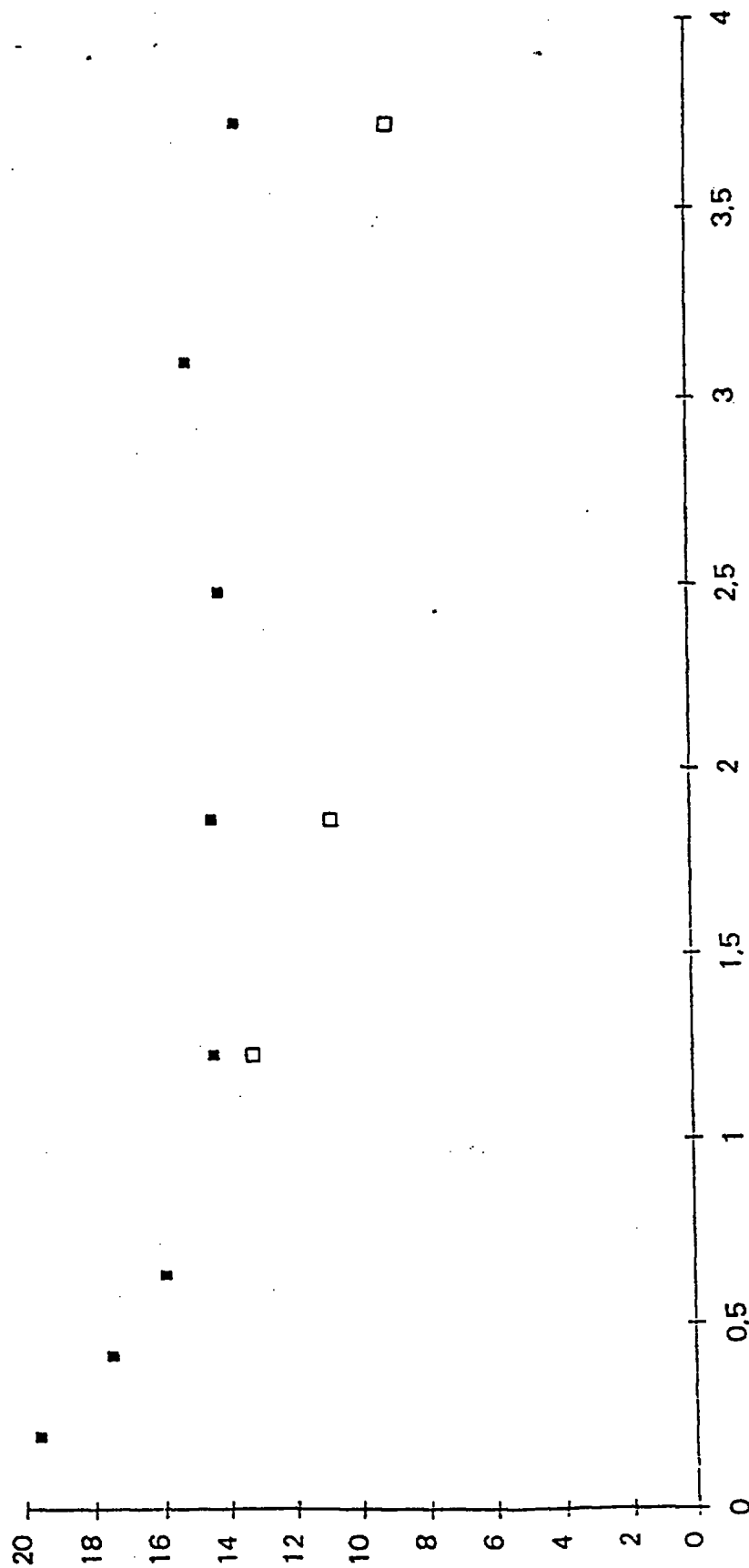


Fig. 2

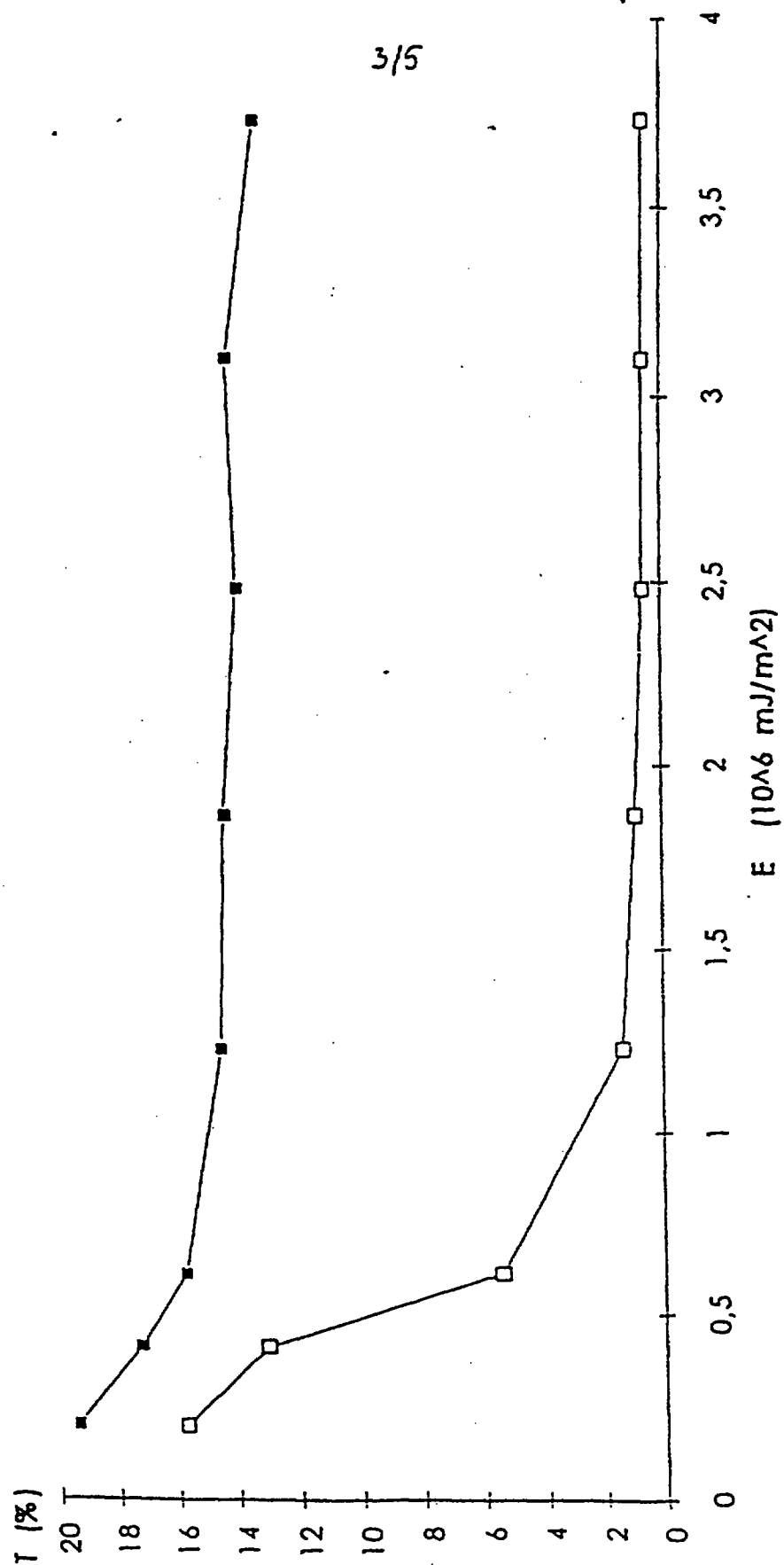


Fig. 3

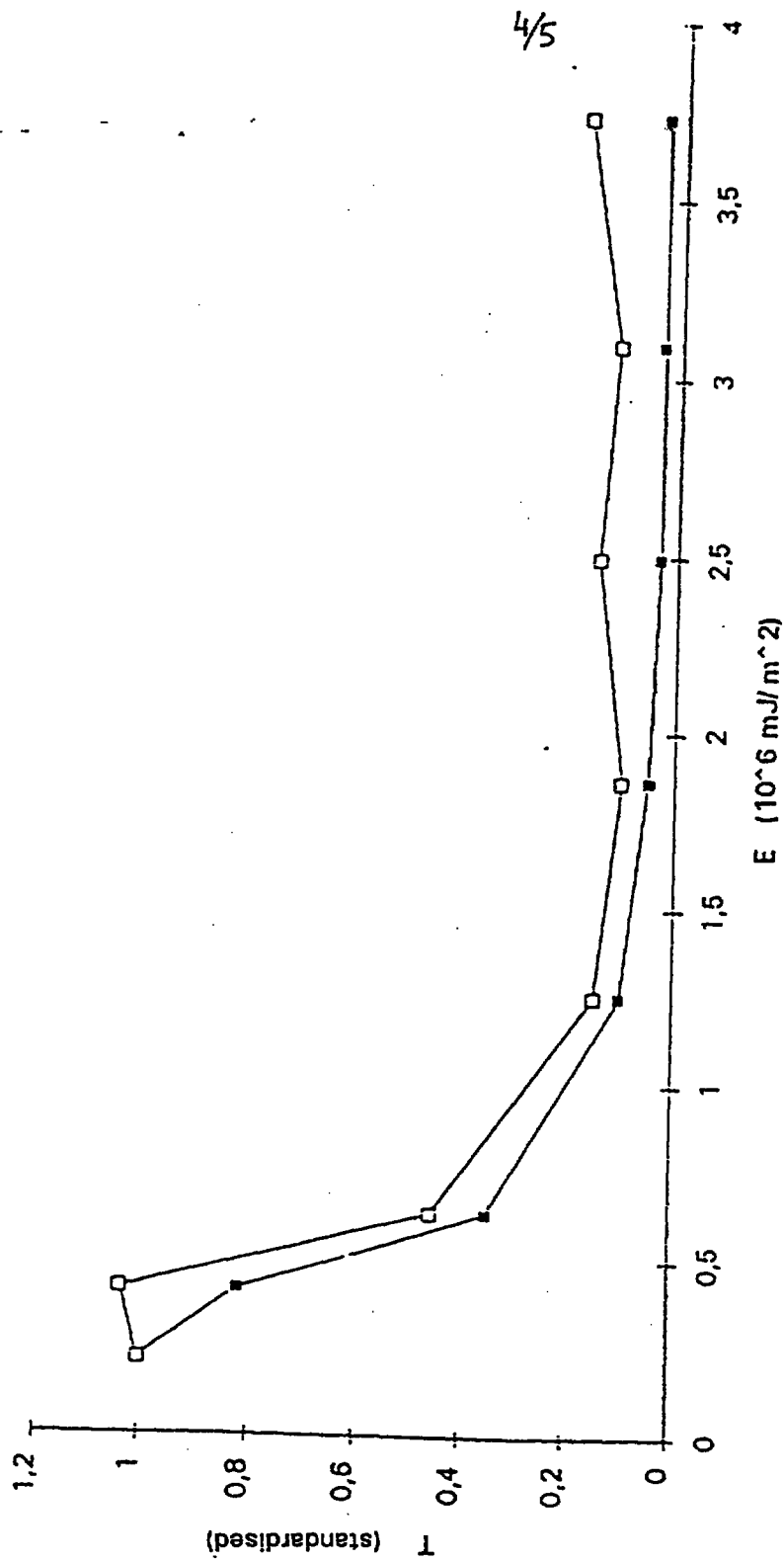


Fig. 4

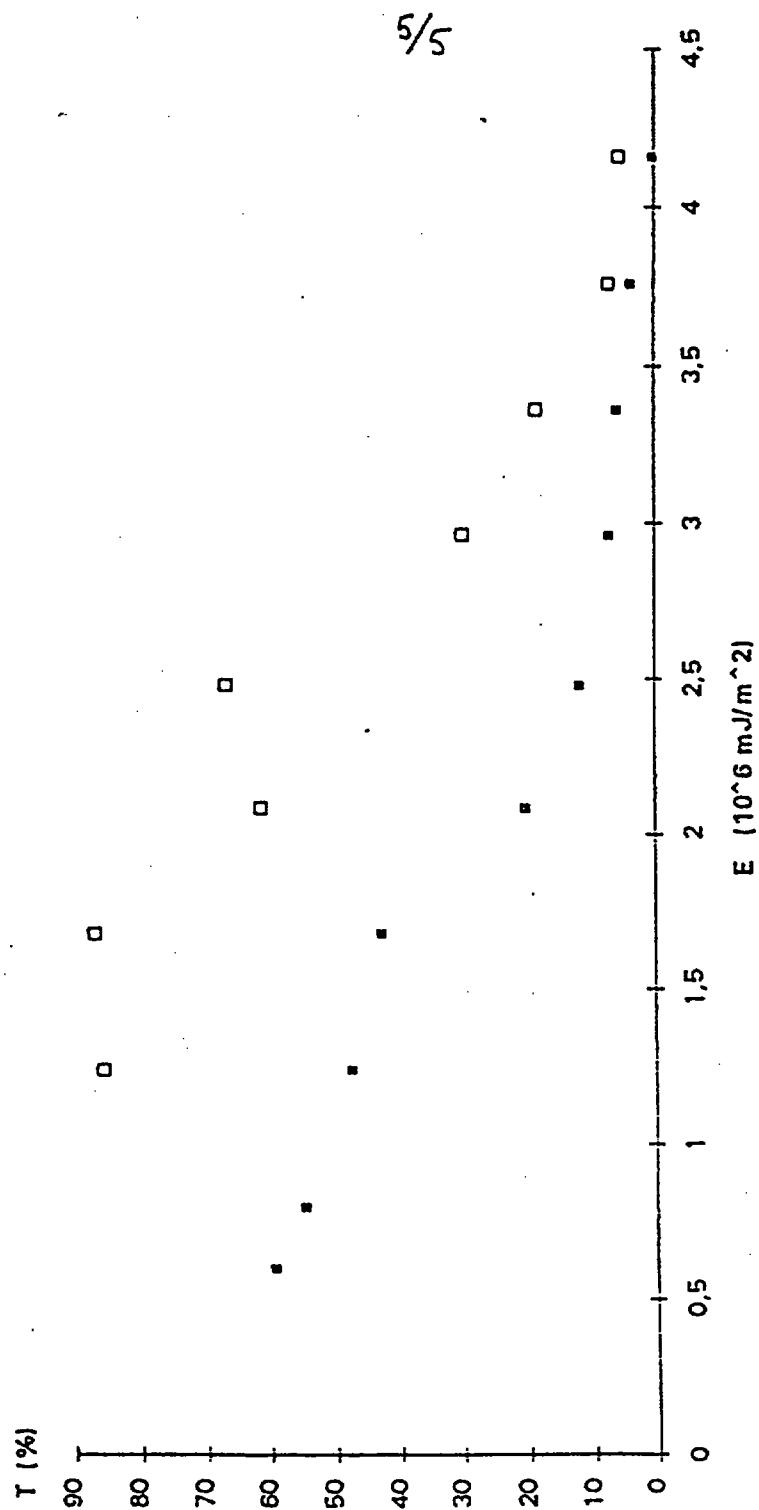


Fig. 5



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 8/00, 220/34, G11B 7/24	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/44365 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. November 1997 (27.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02489 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1997 (15.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 20 588.3 22. Mai 1996 (22.05.96) DE 197 03 132.3 29. Januar 1997 (29.01.97) DE 197 06 379.9 19. Februar 1997 (19.02.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERNETH, Horst [DE/DE]; Erfurter Strasse 1, D-51373 Leverkusen (DE). CLAUSSEN, Uwe [DE/DE]; Am Wasserturm 15b, D-51379 Leverkusen (DE). KOSTROMINE, Serguei [RU/DE]; Katherinenstrasse 28, D-53913 Swisttal (DE). NEIGL, Ralf [DE/DE]; Lindlarer Strasse 4, D-51515 Kürten (DE). VEDDER, Hans-Joachim [DE/DE]; Obere Lagerstrasse 5, D-82178 Puchheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PHOTO-ADDRESSABLE SUBSTRATES AND PHOTO-ADDRESSABLE SIDE-GROUP POLYMERS WITH HIGHLY INDUCIBLE DOUBLE REFRACTION (54) Bezeichnung: SCHNELL FOTOADRESSIERBARE SUBSTRATE SOWIE FOTOADRESSIERBARE SEITENGRUPPENPOLYMERE MIT HOHER INDUZIERBARER DOPPELBRECHUNG (57) Abstract It is possible to produce extremely rapidly photo-addressable storage media from inherently slowly photo-addressable polymers by irradiating the substrates over a large area with a light source suitable for conventional inscription so that an optical anisotropy, i.e. a double refraction with a preferential direction in the plane of the substrate, occurs. If the substrates prepared in this way are briefly intensively irradiated, the pattern is inscribed extremely rapidly and permanently. The invention also relates to novel side-chain polymers in which high optical anisotropy can be generated by irradiation. This optical anisotropy is very heat stable. (57) Zusammenfassung Man kann extrem schnell fotoadressierbare Speichermedien aus den an sich langsam fotoadressierbaren Polymeren dadurch herstellen, daß man die Substrate großflächig mit einer für das konventionelle Beschreiben geeigneten Lichtquelle bestrahlt, so daß sich eine optische Anisotropie, d.h. eine Doppelbrechung mit einer Vorzugsrichtung in der Ebene des Substrats, ausbildet. Wenn man diese so vorbereiteten Substrate kurzzeitig intensiv bestrahlt, wird das Muster extrem rasch und dauerhaft eingeschrieben. Die Erfindung betrifft auch neue Seitenkettenpolymere, in denen durch Bestrahlung hohe optische Anisotropie erzeugt werden kann. Diese optische Anisotropie ist sehr thermostabil.		