

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2010 (11.03.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/026069 A2

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:

DOIF 6/00 (2006.01) *C09K 19/38* (2006.01)
A41D 31/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/060860

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. August 2009 (24.08.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

08162898.4 25. August 2008 (25.08.2008) EP
09156882.4 31. März 2009 (31.03.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **COSTA E SILVA,
Oswaldo da** [DE/DE]; Auf der Platte 5, 67435 Neustadt
(DE). **EBENAU, Axel** [DE/DE]; Preussenstr. 35, 67105
Schifferstadt (DE). **ENGER, Olivier** [FR/CH]; Kleinfeld-
weg 25A, 4106 Basel (CH). **MAYERSHOFER, Martin**
[DE/DE]; Spilhofstr. 36, 81927 München (DE). **MAIER,
Gerhard** [DE/DE]; Ingolstädterstr. 1, 80807 München
(DE). **SANCHEZ-FERRER, Antoni** [ES/CH]; Josefstr.
81, 8005 Zürich (CH).

(74) Anwälte: SCHUSTER-HABERHAUER, A. et al; Reit-
stötter, Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, 67059 Lud-
wigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2010/026069 A2

(54) Title: FIBERS, SURFACE STRUCTURES AND POLYMER FILMS HAVING A REVERSIBLE SHAPE MEMORY

(54) Bezeichnung : TEXTILE FLÄCHENGEBILDE MIT REVERSIBLEM FORMGEDÄCHTNIS

(57) Abstract: The present invention relates to textile surface structures having a reversible shape memory, comprising at least one elastomer having liquid crystalline Segments, garments produced from such structures, fibers and polymer films having a reversible shape memory on the basis of elastomers comprising liquid crystalline Segments, and new elastomers comprising liquid crystalline Segments, and to a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft textile Flächengebilde mit reversiblen Formgedächtnis, die wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten umfassen, daraus hergestellte Bekleidungsstücke, Fasern mit reversiblen Formgedächtnis auf Basis von Elastomeren mit flüssigkristallinen Segmenten und neue Elastomere mit flüssigkristallinen Segmenten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.

Textile Flächengebilde mit reversiblen Formgedächtnis

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft textile Flächengebilde mit reversiblen Formgedächtnis, die wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten umfassen, daraus hergestellte Bekleidungsstücke, Fasern mit reversiblen Formgedächtnis auf Basis von Elastomeren mit flüssigkristallinen Segmenten und neue Elastomere mit flüssigkristallinen Segmenten sowie Verfahren zu ihrer Herstellung.
- 10 "Intelligente" Textilien, die sich in ihrer isolierenden Wirkung der Umgebungstemperatur anpassen und beispielsweise bei kälteren Temperaturen stärker isolieren als bei wärmerer Umgebung, sind für Alltagskleidung, insbesondere Sport- oder Freizeitbekleidung, aber auch für Berufsbekleidung, beispielsweise für Feuerwehrleute oder für
- 15 Stahlarbeiter, von hohem Interesse. So ist es beispielsweise wünschenswert, dass eine stark isolierende Winterjacke beim Übergang aus der Kälte in einen beheizten Raum ihre isolierende Wirkung reduziert oder sogar verliert, so dass der Träger nicht gezwungen ist, das Bekleidungsstück abzulegen. Beim umgekehrten Übergang sollte die Jacke dann natürlich ihre isolierende Wirkung wiedergewinnen. Eine solche Anpassung der wärmeisolierenden Wirkung von Bekleidungsstücken ist auch für Berufsgruppen, die starken Temperaturänderungen ausgesetzt sind, von großem Interesse. Hierfür sind Textilien mit reversiblen oder 2-Wege-Formgedächtnis ("shape memory"-
- 20 Textilien), deren Form sich in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur reversibel und definiert verändert, geeignet. Wärmeisolierende Textilien mit Formgedächtnis machen sich die Tatsache zunutze, dass gewisse Materialien auf eine Temperaturerniedrigung mit einer Ausdehnung, beispielsweise im Falle von faserförmigen Materialien mit einer Längenvergrößerung, reagieren. Sind solche Materialien als Abstandsfäden in einem Abstandsgewebe verarbeitet, so führt eine Temperaturerniedrigung zu einer Vergrößerung des Abstands der beiden Decklagen zueinander und damit zu einer Vergrößerung der Isolierschicht. Durch das vergrößerte Volumen wird mehr Luft eingeschlossen, was zu einer thermischen Isolierung führt. Umgekehrt reagieren diese Gewebe auf eine Temperaturerhöhung mit einer Verringerung des Abstands der beiden Decklagen zueinander, so dass weniger Luft eingeschlossen ist und die thermische Isolierwirkung infolgedessen abnimmt.
- 35 Die US 6,312,784 beschreibt Textilien mit einer thermischen Isolierung, die automatisch auf Änderungen der Umgebungstemperatur reagiert. Das Textil ist als Laminat mit zwei äußeren Schichten, zwischen denen sich eine Schicht aus einer shape memory-Zusammensetzung befindetet, aufgebaut. Als shape memory-Zusammensetzung werden
- 40 u.a. Drähte aus einer Nickel/Titan-Legierung eingesetzt.

Nachteilig ist hierbei, dass solche Textilien für die Anwendung in Alltagsbekleidung nicht geeignet sind, da sie nicht üblichen Reinigungsverfahren unterzogen werden dürfen. Außerdem müssen sie, wenn sie nicht mehr gebraucht werden, aufwändig entsorgt werden. Vor allem sind jedoch ihre begrenzte relative Längenänderung von im
5 Allgemeinen weniger als 8 %, ihre inhärent hohe Steifigkeit und ihre im Wesentlichen nicht veränderbaren Phasenübergangstemperaturen von Nachteil; hinzu kommen auch ihre anspruchsvollen und teuren Herstellungsverfahren.

Aus der US 2005/0242325 sind shape memory-Elastomere auf Basis von silylierten
10 flüssigkristallinen Dienen bekannt. Sie werden zur Herstellung von medizinischen Artikeln, Kontaktlinsen und Fresnel-Linsen eingesetzt.

Die US 4,745,135 beschreibt Polyurethanschäume, die aus einem Polyol, das flüssigkristalline Einheiten enthält, und einem Polyisocyanat erhältlich sind, und deren Ver-
15 wendung in Sitzen, Polstern, Autostoßstangen, Armaturenbrettern und dergleichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, "intelligente" Textilien bereitzustellen, die in der Lage sind, ihre wärmeisolierende Wirkung an die Umgebungstemperatur anzupassen. Die Anpassung sollte dabei in einem Temperaturbereich erfolgen, wie er für
20 die Verwendung solcher Textilien üblich ist, beispielsweise für Alltagskleidung in einem Temperaturbereich von -20 bis 50 °C, für Berufskleidung oder für andere textile Anwendungen, z.B. Zelte, aber auch in einem deutlich höheren oder deutlich niedrigeren Temperaturbereich. Außerdem sollten diese intelligenten Textilien nicht nur für Spezialanwendungen, sondern auch für den Alltagsgebrauch, einschließlich üblicher Reini-
25 gungsverfahren, geeignet sein und auch problemlos zu entsorgen sein.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein textiles Flächengebilde mit reversiblen Formgedächtnis, das wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten umfasst.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Fasern mit reversiblen Formgedächtnis, umfassend wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe "textiles Flächengebilde", "Textil" und "Textilie", sofern nichts Gegenteiliges ausgeführt wird, synonym verwendet. Textile Flächengebilde sind flexible, flächenförmige Materialien, die aus einem
35 Verbund von Fasern bestehen. Die Fasern sind dabei durch Weben, Wirken, Stricken, Häkeln, Knüpfen, Filzen, Kleben oder andere Verbindungsarten miteinander verbunden. Bevorzugte Arten des Aufbaus des erfindungsgemäßen textilen Flächengebildes sind weiter unten beschrieben.

40

Eine Faser ist ein im Verhältnis zur Länge dünnes und flexibles Gebilde. Fasern können keine Druck-, sondern nur Zugkräfte aufnehmen, da sie bei Druckbelastung knicken.

5 "Reversibles Formgedächtnis" bedeutet, dass das erfindungsgemäße textile Flächengebilde oder die erfindungsgemäße Faser unter dem Einfluss eines äußeren Reizes seine Form ändert. Hört der Reiz auf oder lässt er nach, nimmt das erfindungsgemäße textile Flächengebilde oder die erfindungsgemäße Faser wieder seine ursprüngliche Form an. Weitere Details hierzu sind nachfolgend beschrieben.

10

Der flüssigkristalline Zustand (LC-Zustand), der im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als mesomorpher Zustand bezeichnet wird, ist ein eigener Aggregatzustand, dessen Eigenschaften zwischen denen einer Flüssigkeit (Isotropie physikalischer Eigenschaften) und denen eines kristallinen Feststoffs (Anisotropie bestimmter physikalischer Eigenschaften) liegt. Der Ordnungszustand in Flüssigkristallen ist höher als in Flüssigkeiten, jedoch niedriger als in Kristallen. Während in Flüssigkeiten die Moleküle sich in den drei Raumrichtungen frei bewegen (Translation) und um drei senkrecht aufeinander stehende Achsen frei rotieren können (Rotation), ist in Flüssigkristallen nur noch die Translation möglich. Bei der flüssigkristallinen Phase (im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Mesophase bezeichnet) unterscheidet man je nach räumlicher Anordnung der Moleküle zwischen drei Phasen: die nematische Phase mit einer fadenförmigen Ausrichtung, in der die Moleküle hinsichtlich ihrer Längsachsen parallel zueinander verschiebbar sind (eindimensional kristalline Ausrichtung), die smektische Phase, in der zwar die langgestreckten Moleküle ebenfalls parallel zueinander ausgerichtet, jedoch in Schichten angeordnet sind (zweidimensional kristalline Ausrichtung), und die cholesterische Phase mit schraubenförmiger Anordnung (Helix). Bezüglich einer detaillierteren Beschreibung des flüssigkristallinen Zustande wird auf die einschlägige Literatur verwiesen, z.B. D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (eds.), Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim (1998); P. J. Collings, M. Hird, Introduction to Liquid Crystals, in: The Liquid Book Series, G. W. Gray, J. W. Goodby, A. Fukuda (eds.), Taylor & Francis, London (1997); H. Stegemeyer (ed.), Topics in Physical Chemistry, Vol. 3: Liquid Crystals, Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York (1994); M. Warner, E. M. Terentjev, Liquid Crystal Elastomers, Clarendon Press, Oxford 2003.

35

Bei den im Elastomer des erfindungsgemäßen Textils oder der erfindungsgemäßen Faser enthaltenen flüssigkristallinen Segmenten handelt es sich um solche mit thermotropen Mesophasen; d.h. der Übergang vom isotropen oder kristallinen Zustand in den flüssigkristallinen Zustand wird durch Temperaturerniedrigung oder -erhöhung erreicht.

40

Der Phasenübergang von einem Aggregatzustand in einen anderen, z.B. vom kristallinen in den flüssigkristallinen Zustand bzw. vice versa oder vom glasartigen in den flüssigkristallinen Zustand bzw. vice versa oder vom flüssigkristallinen in den flüssigen (isotropen) Zustand bzw. vice versa oder von einem flüssigkristallinen Zustand in einen anderen ist mit einer sprunghaften Änderung bestimmter physikalischer Eigenschaften des betreffenden Stoffes, beispielsweise seiner Ausdehnung in eine Richtung, verbunden. Diese Eigenschaftssprünge macht sich die vorliegende Erfindung zunutze. Das im erfindungsgemäßen Textil oder in der erfindungsgemäßen Faser enthaltene Elastomer ist nämlich so gewählt, dass die darin enthaltenen flüssigkristallinen Segmente wenigstens einen Phasenübergang im Temperaturbereich, in welchem das Textil zum Einsatz kommen soll, aufweist. Beim Überschreiten des Werts der jeweiligen Umwandlungstemperatur (Umwandlungstemperatur = derjenige Temperaturwert, bei dem eine Phase in eine andere übergeht) kommt es durch den Phasenübergang zu einer sprunghaften Abnahme der Fernordnung der Moleküle. Die flüssigkristallinen Segmente weisen in der erfindungsgemäßen Faser bzw. im erfindungsgemäßen Textil eine Vorzugsorientierung auf (Monodomäne) (was z. B. durch Scherung beim Austritt aus der Spinnöse, Anlegen einer Zugspannung, Anlegen elektrischer bzw. magnetischer Felder etc. erreicht werden kann), die dauerhaft fixiert ist. Beim Überschreiten des Werts einer Umwandlungstemperatur, z.B. beim Übergang flüssigkristallin-flüssig, resultiert die sprunghafte Abnahme der Fernordnung makroskopisch in einem Schrumpfen der Faser, beim Abkühlen tritt wieder eine Ausdehnung der Faser ein, da die Monodomäne wieder ausgebildet wird. Insgesamt äußert sich dies in einer sprunghaften Verringerung bzw. Vergrößerung der Ausdehnung des Materials in einer Dimension. Diese durch einen Phasenübergang ausgelöste sprunghafte Änderung der Fernordnung, die sich in der sprunghaften Änderung bestimmter physikalischer Eigenschaften der flüssigkristallinen Segmente äußert, wird durch den Einbau dieser flüssigkristallinen Segmente in ein Elastomer im Wesentlichen nicht beeinflusst. Dieser Effekt ist aber selbstverständlich nur dann messbar vorhanden, wenn die flüssigkristallinen Segmente einen ausreichend hohen Anteil am Aufbau des Elastomers ausmachen. Die auf solchen Elastomeren beruhenden erfindungsgemäßen Textilien bzw. Fasern zeigen folglich ebenfalls eine sprunghafte Änderung bestimmter physikalischer Eigenschaften und insbesondere eine sprunghafte Änderung ihrer Ausdehnung in einer Dimension beim Über- oder Unterschreiten der jeweiligen Umwandlungstemperatur. Dies führt beim Überschreiten einer Umwandlungstemperatur beispielsweise dazu, dass im Textil weniger Luft eingeschlossen werden kann, wodurch die wärmeisolierende Wirkung sinkt.

Werden keine anderen Angaben gemacht, so gelten im Rahmen der vorliegenden Erfindung folgende allgemeine Definitionen:

40 Das Präfix C_x-Cy bezeichnet im jeweiligen Fall die Anzahl möglicher Kohlenstoffatome.

Halogen steht für Fluor, Brom, Chlor oder Iod, speziell Fluor, Chlor oder Brom.

5 Ci-C₄-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Dies sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl und tert-Butyl.

10 Ci-C₆-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den bei CrC₄-Alkyl genannten Resten Pentyl, Neopentyl, Hexyl und deren Konstitutionsisomere.

15 Ci-C₁₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, 2-Propylheptyl und deren Konstitutionsisomere.

20 Ci-C₂₀-Alkyl steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele hierfür sind neben den bei Ci-C₁₀-Alkyl genannten Resten Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl und deren Konstitutionsisomere.

25 Aryl steht für einen carbocyclischen aromatischen Rest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl. Vorzugsweise steht Aryl für Phenyl oder Naphthyl und insbesondere für Phenyl.

30 CrC₄-AlkOxy steht für einen CrC₄-Alkylrest, der über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Beispiele hierfür sind Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, 2-Butoxy, Isobutoxy und tert-Butoxy.

35 CrC₆-Alkoxy steht für einen CrC₆-Alkylrest, der über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Beispiele hierfür sind neben den für CrC₄-Alkoxy genannten Beispielen Pentoxy und Hexoxy sowie Konstitutionsisomere davon.

40 CrC₁₀-Alkoxy steht für einen CrC₁₀-Alkylrest, der über ein Sauerstoffatom gebunden ist. Beispiele hierfür sind neben den für CrC₆-Alkoxy genannten Beispielen Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Decyloxy sowie Konstitutionsisomere davon.

45 CrC₄-Alkylcarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte CrC₄-Alkylgruppe steht. Beispiele sind Acetyl, Propionyl, Propylcarbonyl, Isopropylcarbonyl, Butylcarbonyl, sec-Butylcarbonyl, Isobutylcarbonyl und tert-Butylcarbonyl.

Ci-C₆-Alkylcarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-C₆-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei C₁-C₄-Alkylcarbonyl genannten Resten Pentylcarbonyl, Hexylcarbonyl und deren Konstitutionsisomere.

5

Ci-Cio-Alkylcarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-Cio-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei d-C₆-Alkylcarbonyl genannten Resten Heptylcarbonyl, Octylcarbonyl, Nonylcarbonyl, Decylcarbonyl und deren Konstitutionsisomere.

10

C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy steht für eine Gruppe der Formel R-CO-O-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-C₄-Alkylgruppe steht. Beispiele sind Acetoxy, Propionyloxy, Propylcarbonyloxy, Isopropylcarbonyloxy, Butylcarbonyloxy, sec-Butylcarbonyloxy, Isobutylcarbonyloxy und tert-Butylcarbonyloxy.

15

Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy steht für eine Gruppe der Formel R-CO-O-, worin R für eine wie vorstehend definierte d-C₆-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei Ci-C₄-Alkylcarbonyloxy genannten Resten Pentylcarbonyloxy, Hexylcarbonyloxy und deren Konstitutionsisomere.

20

C-i-C-io-Alkylcarbonyloxy steht für eine Gruppe der Formel R-CO-O-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-Cio-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy genannten Resten Heptylcarbonyloxy, Octylcarbonyloxy, Nonylcarbonyloxy, Decylcarbonyloxy und deren Konstitutionsisomere.

25

C₁-C₄-Alkoxycarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-O-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-C₄-Alkylgruppe steht. Beispiele sind Methoxycarbonyl, Ethoxy carbonyl, Propoxy carbonyl, Isopropoxy carbonyl, Butoxy carbonyl, sec-Butoxy carbonyl, Isobutoxy carbonyl und tert-Butoxy carbonyl.

30

Ci-C₆-Alkoxycarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-O-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte d-C₆-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei d-C₄-Alkoxycarbonyl genannten Resten Pentoxy carbonyl, Hexoxy carbonyl und deren Konstitutionsisomere.

35

Ci-Cio-Alkoxycarbonyl steht für eine Gruppe der Formel R-O-CO-, worin R für eine wie vorstehend definierte Ci-Cio-Alkylgruppe steht. Beispiele sind neben den zuvor bei d-C₆-Alkoxycarbonyl genannten Resten Heptoxy carbonyl, Octyloxy carbonyl, Nonyloxy carbonyl, Decyloxy carbonyl und deren Konstitutionsisomere.

40

Ci-C4-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind $-\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^-$ und $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$.

5

Lineares oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 2, 3, 4, 5 oder 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind $-\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)^-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^-$, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2^-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$ und $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^-$.

10

Lineares oder verzweigtes C₂-C_i-o-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind neben den zuvor bei C₂-C₆-Alkylen genannten Resten die höheren Homologen mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Heptylen, Octylen, Nonylen und Decylen.

15

Lineares oder verzweigtes C₂-C_i-2-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind neben den zuvor bei C₂-C₁₀-Alkylen genannten Resten die höheren Homologen mit 11 oder 12 Kohlenstoffatomen, wie Undecylen und Dodecylen.

20

Lineares oder verzweigtes C₂-C_i-5-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind neben den zuvor bei C₂-C_i-2-Alkylen genannten Resten die höheren Homologen mit 13 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie Tridecylen, Tetradecylen und Pentadecylen.

25

Lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-o-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind neben den zuvor bei C₂-C_i-2-Alkylen genannten Resten die höheren Homologen mit 13 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Tridecylen, Tetradecylen, Pentadecylen, Hexadecylen, Heptadecylen, Octadecylen, Nonadecylen und Eicosylen.

30

Lineares oder verzweigtes Ci-C₃₀-Alkylen ist ein linearer oder verzweigter zweiwertiger Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen. Beispiele sind neben den zuvor bei C₂-C₂₀-Alkylen genannten Resten Methylen (CH₂) sowie die höheren Homologen mit 21 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie Henicosylen, Docosylen, Tricosylen, Tetracosylen, Pentacosylen, Hexacosylen, Heptacosylen, Octacosylen, Nonacosylen und Squalylen.

35

Alkenylen ist ein linearer oder verzweigter aliphatischer ein- oder mehrfach, z.B. ein- oder zweifach, olefinisch ungesättigter zweiwertiger Rest mit beispielsweise 2 bis 20 oder 2 bis 10 oder 4 bis 8 Kohlenstoffatomen. Wenn der Rest mehr als eine Kohlen-

40

stoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, sind diese vorzugsweise nicht vicinal, d.h. nicht allenisch.

5 Alkinylen ist ein linearer oder verzweigter aliphatischer zweiwertiger Rest mit beispielsweise 2 bis 20 oder 2 bis 10 oder 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der eine oder mehrere, z.B. 1 oder 2 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindungen enthält.

10 C5-C8-Cycloalkylen steht für eine zweiwertige monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 5 bis 8 Kohlenstoffringgliedern. Beispiele sind Cyclopentan-1 ,2-diyl, Cyclopentan-1 ,3-diyl, Cyclohexan-1 ,2-diyl, Cyclohexan-1 ,3-diyl, Cyclohexan-1 ,4-diyl, Cycloheptan-1 ,2-diyl, Cycloheptan-1 ,3-diyl, Cycloheptan-1 ,4-diyl, Cyclooctan-1 ,2-diyl, Cyclooctan-1 ,3-diyl, Cyclooctan-1 ,4-diyl und Cyclooctan-1 ,5-diyl.

15 Die nachfolgend gemachten Ausführungen zu bevorzugten Merkmalen der Erfindung, insbesondere zu bevorzugten Merkmalen des erfindungsgemäß eingesetzten Elastomers und der es enthaltenden Polymerfilmen, Fasern und textilen Flächengebilde sowie zu bevorzugten Merkmalen der erfindungsgemäßen Verfahren gelten sowohl allein für sich genommen als auch vorzugsweise in jeder möglichen Kombination miteinander.

20

Im erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde und in der erfindungsgemäßen Faser sind die flüssigkristallinen Segmente vorzugsweise im Wesentlichen in der Hauptkette des Elastomers angeordnet.

25 Das Elastomer ist vorzugsweise ausgewählt unter segmentierten Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycarbonaten, Polyestern und gemischtfunktionellen Polymeren, d.h. Polymeren, die difunktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Urethangruppen (-O-C(=O)-NR-), Harnstoffgruppen (-NR-C(=O)-NR'-), Carbonatgruppen (-O-C(=O)-O-) und Estergruppen (-C(=O)-O-), enthalten, wobei wenigstens zwei Gruppen im Polymer
30 voneinander verschieden sind (wobei "verschieden" nicht bedeutet, dass sich einfach R bzw. R' jeweils unterscheiden, sondern dass unterschiedliche Funktionalitäten vorliegen, z.B. Ester- und Carbonatgruppen nebeneinander vorliegen etc.); erfindungsgemäß umfassen die Elastomere außerdem flüssigkristalline Segmente.

35 "Segmentiert" bedeutet, dass das Polymer wenigstens zwei Segmente (Abschnitte) enthält, die sich in ihren Eigenschaften, vorzugsweise in ihren physikalischen Eigenschaften, unterscheiden. So weist das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer einerseits Weichsegmente auf, die flüssigkristalline Bausteine enthalten, und daneben Hartsegmente, die den Polyurethan-, Polyharnstoff-, Polycarbonat-, Polyester- oder gemischtfunktionellen Polymerabschnitten entsprechen. Die Weichsegmente sind dabei
40 für das oben beschriebene auf thermische Reize reagierende, reversible Verhalten

maßgeblich verantwortlich, während die Hartsegmente bei der Anwendungstemperatur entweder eine glasartig erstarrte amorphe oder kristalline Phase ausbilden. Die Hartsegmentdomänen bilden die physikalischen Netzpunkte des Gesamtpolymers und fixieren die durch die obengenannten Prozesse erreichbare Vorzugsorientierung der Flüssigkristall-haltigen Weichsegmente. Diese Fixierung der Vorzugsorientierung führt dazu, dass thermische Reize in makroskopisch wahrnehmbaren reversiblen Längenänderungen der aus diesen segmentierten Polymeren hergestellten Fasern, Filmen, etc. resultieren.

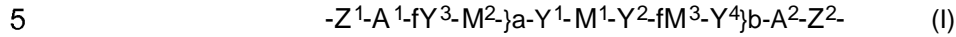
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff "Polymer" breit verstanden und umfasst Polymerisate (= Polymere, die formal durch "Umklappen" von Doppelbindungen aus olefinisch ungesättigten Monomeren entstehen, z.B. Polyalkene), Polyaddukte (= Polymere, die durch Addition einer funktionellen Gruppe an eine andere entstehen, ohne dass es zum Austritt eines Moleküls kommt, z.B. Polyurethane, die aus Di- oder Polyisocyanaten und Di- oder Polyolen hergestellt werden) und Polykondensate (= Polymere, die durch Kondensation zweier funktioneller Gruppen entstehen, wobei es zum Austritt eines Moleküls kommt, z.B. Polyester, die aus Di- oder Polysäuren oder geeigneten Säurederivaten und Di- oder Polyolen hergestellt werden), d.h. er legt nicht fest, auf welchem Weg die Propagierung der Kette verläuft. Am häufigsten bezeichnet er in der vorliegenden Erfindung Polykondensate bzw. Polyaddukte.

Polyurethane sind Polymere, die Urethangruppen (-O-C(O)-N(R)-; R = H, organischer Rest, z.B. Ci-C4-Alkyl; meist jedoch H) einpolymerisiert enthalten. Polyharnstoffe sind Polymere, die Harnstoffgruppen (-N(R)-C(O)-N(R)-; R = H, organischer Rest, z.B. d - C₄-Alkyl; meist jedoch H) einpolymerisiert enthalten. Polycarbonate sind Polymere, die Carbonatgruppen (-O-C(O)-O-) einpolymerisiert enthalten. Polyester sind Polymere, die Estergruppen (-O-C(O)-) einpolymerisiert enthalten.

Die flüssigkristallinen Segmente sind vorzugsweise so ausgewählt, dass, wären sie nicht Segmente eines Elastomers, sondern unabhängige Moleküle, sie als flüssigkristalline Phase eine nematische oder smektische (genauer: thermotrop nematische oder thermotrop smektische) Phase bilden würden.

Das im erfindungsgemäßen Textil oder in der erfindungsgemäßen Faser enthaltene Elastomer ist vorzugsweise so gewählt, dass die darin enthaltenen flüssigkristallinen Segmente wenigstens einen Phasenübergang im Temperaturbereich, in welchem das Textil zum Einsatz kommen soll, aufweist. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Phasenübergang um den Übergang von der flüssigkristallinen Phase in die isotrope Phase und vice versa. Selbstverständlich können die flüssigkristallinen Segmente zusätzlich einen oder mehrere Phasenübergänge in Temperaturbereichen außerhalb des Anwendungsbereichs aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die flüssigkristallinen Segmente folgende Struktureinheiten I:



worin

10 Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für O, S oder NR^1 stehen;

M^1 für eine mesogene Gruppe steht;

15 jedes M^2 und jedes M^3 jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für eine mesogene Gruppe oder für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest stehen, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können;

20 Y^1 für eine chemische Bindung, O, S, NR^3 , CO, 0-C(O), C(O)-O, 0-C(O)-O, NR^3 -C(O), C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)-O, 0-C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)- NR^3 , 0-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , 0-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR⁴R⁵)_e-O, NR^3 -(CR⁴R⁵)_e-O, O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , NR^3 -(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , 0-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, 0-C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-N R³, 0-C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , (CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO, O-(CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO oder NR^3 -(CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO steht;

35 Y^2 für eine chemische Bindung, O, S, NR^3 , CO, 0-C(O), C(O)-O, 0-C(O)-O, NR^3 -C(O), C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)-O, 0-C(O)- NR^3 , 0-C(O)-A-C(O), NR^3 -C(O)-A-C(O), 0-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR⁴R⁵)_e-O, NR^3 -(CR⁴R⁵)_e-O, O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , NR^3 -(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR^3 -(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O), NR^3 -(CR⁴R⁵)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , NR^3 -(CR⁴R⁵)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -

40

5 $(\text{CR}^4\text{R}^5)_e\text{-O-C(O)-A-C(O)-NR}^3$, $\text{O-(CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-NR}^3$, $\text{NR}^3\text{-(CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-NR}^3$, $\text{O-(CR}^{14}\text{R}^{15})_f\text{O-(CR}^{12}\text{R}^{13})_g\text{[SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-O]}_r\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-f(CR}^8\text{R}^9)_g\text{O]}_h\text{-(CR}^6\text{R}^7)_i\text{O}$ oder $\text{O-(CR}^{14}\text{R}^{15})_f\text{O-(CR}^{12}\text{R}^{13})_g\text{[SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-O]}_r\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-KCR}^8\text{R}^9)_g\text{O]}_h\text{-(CR}^6\text{R}^7)_i\text{O}$ oder $\text{O-(CR}^{14}\text{R}^{15})_i\text{-fO-(CR}^{12}\text{R}^{13})_g\text{[SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-O]}_r\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-f(CR}^8\text{R}^9)_g\text{O]}_h\text{-(CR}^6\text{R}^7)_i\text{-NR}^3$ steht;

jedes Y^3 jeweils unabhängig eine der für Y^1 angegebenen Bedeutungen besitzt;

10 jedes Y^4 jeweils unabhängig eine der für Y^2 angegebenen Bedeutungen besitzt;

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder einen Spacer stehen;

15 R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $\text{CrC}_4\text{-Alkyl}$ stehen;

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder $\text{CrC}_4\text{-Alkyl}$ stehen;

20 R^{10} und R^{11} jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für $\text{Ci-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Aryl stehen;

25 jedes A jeweils unabhängig für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, aliphatisch-alicyclischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O , S , NR^3 , CO und SO_2 , unterbrochen sein können und/oder über ein oder zwei Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O , S und NR^3 , gebunden sein können;

30 a und b unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 80 stehen;

jedes e jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht;

35 f , g , j und l jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen;

h und k jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen;

40 jedes i jeweils unabhängig für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht;

unter der Maßgabe, dass zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom nicht direkt benachbart sind.

5 In der obigen Maßgabe, dass ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom nicht direkt benachbart sind, ist mit dem Stickstoffatom ein Stickstoffatom einer Aminogruppe, beispielsweise aus der Gruppe NR^1 , NR^2 oder NR^3 , gemeint.

10 "Jeweils unabhängig" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass die entsprechende Variable, wenn Sie mehrfach vorkommt, jeweils unterschiedliche Bedeutungen haben kann. So kann beispielsweise M^2 für den Fall, dass $a > 1$, einmal für eine mesogene Gruppe und einmal für eine andere difunktionelle Gruppe stehen.

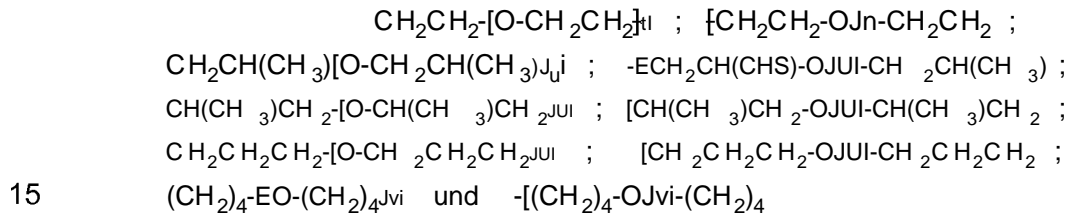
15 Bei den Spacern A^1 und A^2 handelt es sich um flexible, auf Kohlenstoffatome endende Brückenglieder. Beispiele für geeignete Spacer sind lineare oder verzweigte $C1-C30$ -Alkylengruppen, vorzugsweise lineare oder verzweigte $C2-C20$ -Alkylengruppen, stärker bevorzugt lineare oder verzweigte $C2-Cis$ -Alkylengruppen, noch stärker bevorzugt lineare oder verzweigte $C2-Cis$ -Alkylengruppen und insbesondere lineare oder verzweigte $C2-Cis$ -Alkylengruppen, die durch eine oder mehrere, z.B. durch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise durch 1, 2, 3, 4 oder 5, Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^3 , CO, SO_2 und $SiR^{10}R^{11}$, unterbrochen sein können. In diesen unterbrechenden Gruppen dürfen zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom nicht benachbart sein. Die Alkylketten können durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano oder Phenyl substituiert sein. Die Variablen sind wie oben definiert.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Spacer A^1 bzw. A^2 lineares oder verzweigtes $C2-C20$ -Alkyl, besonders bevorzugt lineares oder verzweigtes $C2-C15$ -Alkyl und insbesondere lineares oder verzweigtes $C2-Cis$ -Alkyl, das durch ein oder mehrere, z.B. durch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise durch 1, 2, 3, 4 oder 5, nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder durch ein oder mehrere nicht benachbarte $SiR^{10}R^{11}$ -Gruppen und/oder durch eine oder mehrere CO-Gruppen unterbrochen sein kann. Die $SiR^{10}R^{11}$ -Gruppen sind vorzugsweise zu einem oder zwei Sauerstoffatomen benachbart. Auch die CO-Gruppen sind vorzugsweise zu einem oder zwei Sauerstoffatomen benachbart.

35 Beispiele für lineares oder verzweigtes $C2-Cis$ -Alkyl sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,2-Methyl-1,2-ethylen, 1-Methyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,2-Pentylen, 1,3-Pentylen, 1,4-Pentylen, 1,5-Pentylen, 2,3-Pentylen, 2,4-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 3-Methyl-1,3-butyl-1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 3,3-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen und weitere Strukturisomere davon. Beispiele für lineares oder

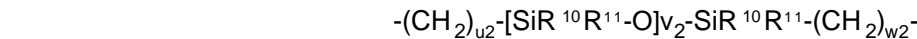
verzweigtes C2-Ci5-Alkylen sind neben den zuvor für C2-Cio-Alkylen aufgeführten Beispielen Undecamethylen, Dodecamethylen, Tridecamethylen, Tetradecamethylen und Pentadecamethylen sowie deren Strukturisomere. Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-C2o-Alkylen sind neben den zuvor für C2-Cis-Alkylen aufgeführten Beispielen
 5 Hexadecamethylen, Heptadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und Docosamethylen sowie deren Strukturisomere.

Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:
 10



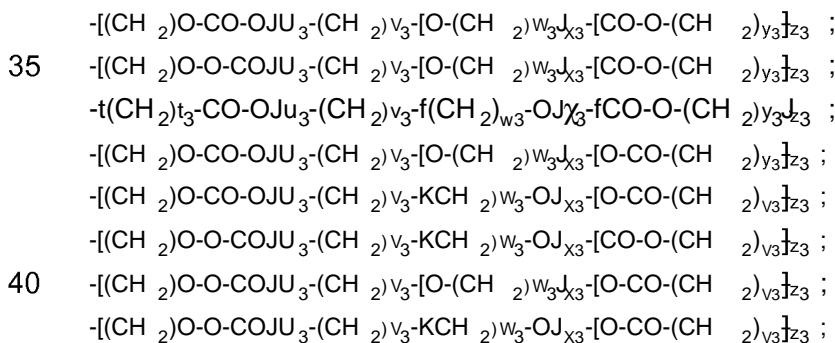
worin t1 für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht; u1 für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und vi für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht.

20 Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Gruppen SiR¹⁰R¹¹ und gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formel:



25 worin u2 und w2 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 2 bis 6 stehen; und v2 für Ooder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 2 bis 6 steht.

30 Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte CO-Gruppen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



worin t_3 , v_3 , w_3 und y_3 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 6 stehen, u_3 und z_3 unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 6 stehen und x_3 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10, insbesondere von 1 bis 6 und speziell für 2 oder 3 steht.

Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für O oder NR^1 und insbesondere für O.

R^1 steht in der Definition von Z^1 und Z^2 vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff.

Die im Einzelfall geeignete Bedeutung des Brückenglieds Y^1 hängt von der Bedeutung der Variablen a und A^1 ab. So steht für den Fall, dass a für 0 steht und gleichzeitig A^1 für eine chemische Bindung steht (mit anderen Worten: für den Fall, dass Y^1 direkt an Z^1 gebunden ist), Y^1 vorzugsweise nicht für O, S, NR^3 , O-C(O), O-C(O)-O, NR^3 -C(O), NR^3 -C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)-O, O-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR^{4R^5})_e-O, NR^3 -(CR^{4R^5})_e-O, O-(CR^{4R^5})_e- NR^3 , NR^3 -(CR^{4R^5})_e- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, O-C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e- NR^3 , O-(CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiRⁱ^{0Rⁱ¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO oder NR^3 -(CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiR^{10R¹¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO.

Anders ausgedrückt steht Y^1 für den Fall, dass a für O steht und gleichzeitig A^1 für eine chemische Bindung steht (mit anderen Worten: für den Fall, dass Y^1 direkt an Z^1 gebunden ist), vorzugsweise für eine chemische Bindung, CO, C(O)-O, C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e- NR^3 , C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^{4R^5})_e- NR^3 oder (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiR^{10R¹¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO, besonders bevorzugt für eine chemische Bindung, CO, C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O oder (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiR^{10R¹¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO, stärker bevorzugt für eine chemische Bindung, C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O oder (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiR^{10R¹¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO und insbesondere für C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O oder (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]_h-SiR^{10R¹¹}. [O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO.

Ebenso hängt die im Einzelfall geeignete Bedeutung des Brückenglieds Y^2 von der Bedeutung der Variablen b und A^2 ab. So steht für den Fall, dass b für O steht und

für den Fall, dass Y^2 nicht direkt an Z^2 gebunden ist), steht Y^2 vorzugsweise für O, S, NR^3 , CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, $NR^3-C(O)$, C(O)- NR^3 , $NR^3-C(O)-NR^3$, $NR^3-C(O)-O$, O-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O), $NR^3-C(O)-A-C(O)$, O-C(O)-A-C(O)-O, $NR^3-C(O)-A-C(O)-O$, $NR^3-C(O)-A-C(O)-NR^3$, O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR^{4R^5})_e-O, $NR^3-(CR^{4R^5})_e-O$,
 5 O-(CR^{4R^5})_e- NR^3 , $NR^3-(CR^{4R^5})_e-NR^3$, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O), $NR^3-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)$, O-(CR^{4R^5})_e- $NR^3-C(O)-A-C(O)$, $NR^3-(CR^{4R^5})_e-NR^3-C(O)-A-C(O)$, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-O, $NR^3-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-O$, O-(CR^{4R^5})_e- $NR^3-C(O)-A-C(O)-O$, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , $NR^3-(CR^{4R^5})_e-NR^3-C(O)-A-C(O)-O$, $NR^3-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-NR^3$, O-(CR^{4R^5})_e- $NR^3-C(O)-A-C(O)-NR^3$, $NR^3-(CR^{4R^5})_e-NR^3-C(O)-A-C(O)-NR^3$, O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f, O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f-O oder O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f- NR^3 .

Besonders bevorzugt steht Y^1 für den Fall, dass a nicht für O steht und/oder A^1 nicht für eine chemische Bindung steht, für O, CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^{4R^5})_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]h-SiR^{10R¹¹}-[O-SiR^{10R¹¹}],-[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO oder O-(CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]h-SiR^{10R¹¹}-[O-SiR^{10R¹¹}],-[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO, stärker bevorzugt für C(O)-A-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^{4R^5})_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O, (CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]h-SiR^{10R¹¹}-[O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO oder O-(CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]h-SiR^{10R¹¹}-[O-SiR^{10R¹¹}],-[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO und insbesondere für O-C(O)-A-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^{4R^5})_e-O oder O-(CR^{6R^7})_f-[O-(CR^{8R^9})_g]h-SiR^{10R¹¹}-[O-SiR^{10R¹¹}]_r[($CR^{12R^{13}}$)_rO]_k-($CR^{14R^{15}}$)_tO.

25

Besonders bevorzugt steht Y^2 für den Fall, dass b nicht für O steht und/oder A^2 nicht für eine chemische Bindung steht, für O, CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O), O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^{4R^5})_e-O, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-O, O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f oder
 30 O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f-O, stärker bevorzugt für O-C(O)-A-C(O), O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^{4R^5})_e-O, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-O, O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jMSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-KCR^{8R⁹}_g-O_h-(CR^{6R^7})_f oder O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-f(CR^{8R^9})_g-O_h-(CR^{6R^7})_f-O und insbesondere für O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^{4R^5})_e-O-C(O)-A-C(O)-O oder O-($CR^{14R^{15}}$)_f-O-($CR^{12R^{13}}$)_jHSiR^{10R¹¹}-O_r-SiR^{10R¹¹}-f(CR^{8R^9})_g-O_h-(CR^{6R^7})_f-O.

35

In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 stehen R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} unabhängig voneinander vorzugsweise für
 40 H oder Methyl und insbesondere für H.

In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 , Y^2 , A^1 , A^2 , M^2 und M^3 stehen R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander vorzugsweise für Methyl oder Phenyl und insbesondere für Methyl.

- 5 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht e vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 20, besonders bevorzugt von 2 bis 15 und insbesondere für 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12.

- 10 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht f vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 10, besonders bevorzugt von 2 bis 8 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6.

- 15 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht g vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 6, besonders bevorzugt für 2, 3 oder 4 und insbesondere für 2.

In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht h vorzugsweise für 0 oder 1.

- 20 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht i vorzugsweise für 0 oder eine ganze Zahl von 2 bis 50, besonders bevorzugt von 2 bis 30 und insbesondere für 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10.

- 25 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht j vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 6, besonders bevorzugt für 2, 3 oder 4 und insbesondere für 2.

- 30 In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht k vorzugsweise für 0 oder 1.

In der allgemeinen und in den bevorzugten Definitionen von Y^1 und Y^2 steht l vorzugsweise für eine ganze Zahl von 2 bis 10, besonders bevorzugt von 2 bis 8 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6.

- 35 In der Definition für von Y^1 und Y^2 steht A für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen, aliphatisch-alicyclischen oder araliphatischen Rest, wobei die vorgenannten Reste auch durch ein oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^3 , CO und SO_2 , unterbrochen sein können.

- 40 Zweiwertige aliphatische Reste A sind solche, die keine cycloaliphatischen (= alicyclischen), aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile enthalten. Beispiele sind

Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste. Die aliphatischen Reste können auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, unterbrochene Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste sein. Die zweiwertigen aliphatischen Reste können auch über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR³, an die CO-Gruppen gebunden sein.

Zweiwertige alicyclische (= cycloaliphatische) Reste A können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei alicyclische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile. Die alicyclischen Reste können durch aliphatische Reste substituiert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die CO-Gruppen am alicyclischen Rest befinden. Zwei alicyclische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können die alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR³, an die CO-Gruppen gebunden sein. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, d-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

Zweiwertige aliphatisch-alicyclische Reste A enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen alicyclischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für die CO-Gruppen entweder beide an dem/den alicyclischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem alicyclischen Rest befinden kann. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine alicyclische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Außerdem können die aliphatisch-alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR³, an die CO-Gruppen gebunden sein. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

Zweiwertige aromatische Reste A können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei aromatische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine alicyclischen oder heterocyclischen

sehen Bestandteile. Die aromatischen Reste können durch aliphatische Reste substituiert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die CO-Gruppen an dem/den aromatischen Rest(en) befinden. Zwei aromatische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können die aromatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR³, an die CO-Gruppen gebunden sein. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, d-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

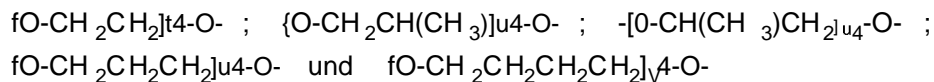
Zweiwertige araliphatische Reste A enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen aromatischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für die CO-Gruppen entweder beide an dem/den aromatischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem aromatischen Rest befinden kann. Alternativ enthalten zweiwertige araliphatische Reste A einen zweiwertigen aliphatischen Rest, der wenigstens einen aromatischen Substituenten trägt; d.h. die zwei Bindungsstellen für die CO-Gruppen befinden sich beide am aliphatischen Rest. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine aromatische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können zwei aromatische Reste über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Außerdem können die araliphatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR³, an die CO-Gruppen gebunden sein. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der zweiwertige aliphatische Rest A lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen, besonders bevorzugt lineares oder verzweigtes C₂-C₅-Alkylen und insbesondere lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen. Das lineare oder verzweigte Alkylen kann dabei durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein.

40

Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-Cio-Alkylen sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,2-Methyl-1,2-ethylen, 1-Methyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,2-Pentylen, 1,3-Pentylen, 1,4-Pentylen, 1,5-Pentylen, 2,3-Pentylen, 2,4-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 3-Methyl-1,3-butylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 3,3-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen und weitere Strukturisomere davon. Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-Cis-Alkylen sind neben den zuvor für C2-Cio-Alkylen aufgeführten Beispielen Undecamethylen, Dodecamethylen, Tridecamethylen, Tetradecamethylen und Pentadecamethylen sowie deren Strukturisomere. Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-C2o-Alkylen sind neben den zuvor für C2-Cis-Alkylen aufgeführten Beispielen Hexadecamethylen, Heptadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und Docosamethylen sowie deren Strukturisomere.

Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



worin t4 für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht; u4 für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und v4 für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen alicyclischen Reste A ausgewählt unter Cs-Cs-Cycloalkylen, das 1, 2, 3 oder 4 Ci-C4-Alkylreste tragen kann.

Beispiele hierfür sind Cyclopropylen, wie 1,2-Cyclopropylen, 1-Methylcyclopropylen, wie 1-Methyl-1,2-Cyclopropylen oder 1-Methyl-2,3-cyclopropylen, Cyclobutylen, wie 1,2- oder 1,3-Cyclobutylen, 1-Methylcyclobutylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclobutylen, 1-Methyl-1,3-cyclobutylen, 1-Methyl-2,3-cyclobutylen oder 1-Methyl-2,4-cyclobutylen, Cyclopentylen, wie 1,2-Cyclopentylen oder 1,3-Cyclopentylen, 1-Methylcyclopentylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclopentylen, 1-Methyl-1,3-cyclopentylen, 1-Methyl-1,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,3-cyclopentylen, 1-Methyl-2,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,5-cyclopentylen oder 1-Methyl-3,4-cyclopentylen, Cyclohexylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1-Methylcyclohexylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclohexylen, 1-Methyl-1,3-cyclohexylen, 1-Methyl-1,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,3-cyclohexylen, 1-Methyl-2,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,5-cyclohexylen, 1-Methyl-2,6-cyclohexylen, 1-Methyl-3,4-cyclohexylen und 1-Methyl-3,5-cyclohexylen, Cycloheptylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylen, und Cyclooctylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Cyclooctylen. Die CO-Gruppen können cis- oder trans-ständig zueinander stehen.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aliphatisch-alicyclischen Reste A ausgewählt unter C₅-C₈-Cycloalkylen-Ci-C₄-alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen-d-C₄-alkylen-Cö-Cs-cycloalkylen und Ci-C₄-Alkylen-C₅-C₈-cycloalkylen-Ci-C₄-alkylen, wobei die Cycloalkylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen können.

5

Beispiele hierfür sind Dicyclohexdiylmethan, wie 4,4'-Dicyclohexdiylmethan, 3,3'-Dicyclohexdiylmethan oder 2,2'-Dicyclohexdiylmethan, Isophorondiyl, Bis(methylen)cyclohexan, wie 1,2-Bis(methylen)cyclohexan, 1,3-Bis(methylen)cyclohexan oder 1,4-Bis(methylen)cyclohexan, und dergleichen. Die am alicyclischen Rest gebundenen Gruppen können jede beliebige relative Position (cis/trans) zueinander einnehmen.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aromatischen Reste A ausgewählt unter Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Phenylen-sulfonyl-phenylen, Phenylen-carbonyl-phenylen, Phenylen-oxycarbonyl-phenylen und Phenylen-carbonyloxy-phenylen, wobei die Phenylen- und Naphthylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen können.

15

Beispiele hierfür sind Phenylen, wie o-, m- und p-Phenylen, Toluylen, wie o-, m- und p-Toluylen, Xylylendiamin, Naphthylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, Diphenylsulfon, wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diiphenylsulfon, Benzophenondiyl, wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Benzophenondiyl, und Benzoessäurephenylesterdiyl, wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Benzoessäurephenylesterdiyl.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen araliphatischen Reste A ausgewählt unter Phenyl-Ci-C₄-alkylen, Phenylen-Ci-C₄-alkylen und Phenylen-d-C₄-alkylen-phenylen, wobei die Phenylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen können.

25

Beispiele hierfür sind Phenylmethylen (CH(C₆H₅)), Phenylenmethylen (-CH₂-C₆H₄-), 1-Phenyl-1,2-ethylen (-CH(C₆H₅)CH₂-), 1-Phenyl-1,2-propylen (-CH(C₆H₅)CH(CH₃)-), 1-Phenyl-1,3-propylen (-CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-), 2-Phenyl-1,2-propylen (-CH₂-C(C₆H₅)(CH₃)-), 2-Phenyl-1,3-propylen (-CH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-), Diphenylenmethan (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diphenylenmethan, und 2,2-Diphenylenpropan (Diphenylendimethylmethan, -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diiphenylendimethylmethan, und dergleichen.

30

35

Bevorzugt sind die zweiwertigen Reste A ausgewählt unter zweiwertigen aliphatischen, aromatischen und araliphatischen Resten, wobei der aliphatische Rest A auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂ und vorzugsweise unter O, unterbrochen sein kann und/oder über ein oder zwei Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S und NR³, an

40

- die CO-Gruppen gebunden sein kann. Bezüglich bevorzugter zweiwertiger aliphatischer, aromatischer und araliphatischer Reste wird auf die obigen Ausführungen Bezug genommen. Speziell steht A für $(\text{CR}^\alpha\text{R}^\beta)_\alpha$; $\text{fO}-(\text{CH}_2)_{\beta\gamma}^1$ -O- oder Phenylen (vorzugsweise 1,3- oder 1,4-Phenylen und insbesondere 1,3-Phenylen), worin R^α und R^β unabhängig voneinander für H, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen; α für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 15 und insbesondere für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht; β für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; und γ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 und speziell für 2 steht.
- 10 Bevorzugte Gruppen Y^3 haben eine der für Gruppen Y^1 als bevorzugt angegebenen Bedeutungen. Jedoch steht für den Fall, dass A^1 für eine Einfachbindung steht, diejenige Gruppe Y^3 , die dann direkt an Z^1 gebunden ist, vorzugsweise nicht für O, S, NR^3 , O-C(O), O-C(O)-O, NR^3 -C(O), NR^3 -C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)-O, O-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR^4R^5)_e-O, NR^3 -(CR^4R^5)_e-O, O-(CR^4R^5)_e- NR^3 , NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e-O, O-C(O)-A-C(O)-N R^3 -(CR^4R^5)_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^4R^5)_e-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e- NR^3 , NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 , O-($\text{CR}^6\text{R}^7\text{HO}-(\text{CR}^8\text{R}^9)_g$]h-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -[O-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$],-[($\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$)_rO]_k-($\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$)_tO oder NR^3 -(CR^6R^7)_f-[O-(CR^8R^9)_g]h-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -[O-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$],-[($\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$)_rO]_k-($\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$)_tO. Anders ausgedrückt steht eine solche, direkt an Z^1 gebundene Gruppe Y^3 vorzugsweise für eine chemische Bindung, CO, C(O)-O, C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e-O, C(O)-A-C(O)-N R^3 -(CR^4R^5)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR^4R^5)_e- NR^3 , C(O)-A-C(O)- NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 oder (CR^6R^7)_f-[O-(CR^8R^9)_g]h-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -[O-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$]r [($\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$)_rO]_k-($\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$)_tO.
- 15
20
25

- Bevorzugte Gruppen Y^4 haben eine der für Gruppen Y^2 als bevorzugt angegebenen Bedeutungen. Jedoch steht für den Fall, dass A^2 für eine Einfachbindung steht, diejenige Gruppe Y^4 , die dann direkt an Z^2 gebunden ist, vorzugsweise nicht für O, S, NR^3 , C(O)-O, O-C(O)-O, C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)- NR^3 , NR^3 -C(O)-O, O-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR^4R^5)_e-O, NR^3 -(CR^4R^5)_e-O, O-(CR^4R^5)_e- NR^3 , NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 , O-(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, NR^3 -(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O)-O, O-(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-N R^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 , NR^3 -(CR^4R^5)_e- NR^3 -C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-($\text{CR}^{14}\text{R}^{15}\text{MO}-(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_{jk}$ -fSi $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -O),-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -[(CR^8R^9)_gO]_h-(CR^6R^7)_f-O oder O-($\text{CR}^{14}\text{R}^{15}$)_tfO-($\text{CR}^{12}\text{R}^{13}$)_hSi $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -O),-Si $\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ -[(CR^8R^9)_gO]_h-(CR^6R^7)_f- NR^3 . Anders ausgedrückt steht eine solche, direkt an Z^2 gebundene Gruppe Y^4 vorzugsweise für eine chemische Bindung, CO, O-C(O), NR^3 -C(O), O-C(O)-A-C(O), NR^3 -C(O)-A-C(O), O-(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O), NR^3 -(CR^4R^5)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR^4R^5)_e- NR^3 -C(O)-A-
- 30
35
40

$C(O), NR^3-(CR^4R^5)_e-NR^3-C(O)-A-C(O)$ oder $O-(CR^{14}R^{15})_fO-(CR^{12}R^{13})MSiR^{10}R^{11}-O\}_r$
 $SiR^{10}R^{11}-KCR^8R^9g-O\}_h-(CR^6R^7)_f$.

5 Unter einer mesogenen Gruppe, die auch als mesogene Einheit, mesogener Rest oder
 einfach als Mesogen bezeichnet wird, versteht man denjenigen Molekülteil, welcher
 durch die Anisotropie seiner anziehenden oder abstoßenden Wechselwirkungen we-
 sentlich dazu beiträgt, dass das Gesamtmolekül eine flüssigkristalline Phase bilden
 kann. In der Regel bestehen mesogene Gruppen aus starren stab- und/oder scheiben-
 förmigen Einheiten. Typische mesogene Gruppen sind beispielsweise Phenyleneinhei-
 10 ten, vor allem zwei oder drei Phenyleneinheiten, die direkt oder über relativ starre Brü-
 cken, wie Ether- (-O-), Ester- (-C(O)-O- oder -O-C(O)-), Carbonat- (-O-C(O)-O-), Harn-
 stoff-(-NH-C(O)-NH-), Urethan- (-O-C(O)-NH- oder -NH-C(O)-O-), Diazo- (-N=N-), Imi-
 no- (-N=CH- oder -HC=N-), -CH=CH-, -C≡C- oder -N⁺(O)=N-Gruppen miteinander ver-
 bunden sind, oder zwei oder mehrere kondensierte Benzolringe.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht M¹ in Segmenten der For-
 mel I für eine mesogene Gruppe der Formel M-I:



20 worin

jedes T¹ unabhängig für einen zweiwertigen alicyclischen, gesättigten oder partiell un-
 gesättigten heterocyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht;

25 T² unabhängig wie T¹ definiert ist;

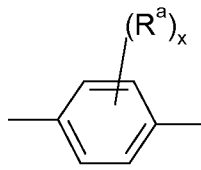
Y⁵ für gleiche oder verschiedene Brückenglieder -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-,
 -CO-S-, -S-CO-, -CH₂-S-, -S-CH₂-, -CH=N-, -N=CH-, -CH=N-N=CH-, -C≡C-,
 -CH=CH-, -C(CH₃)=CH₂-, -CH=CH(CH₃)- oder eine direkte Bindung und vorzugs-
 30 weise für -CO-O-, -O-CO- oder eine direkte Bindung und besonders bevorzugt für
 -CO-O- oder -O-CO- steht, und

c 0, 1, 2 oder 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, insbesondere 1 oder 2 und speziell 2
 bedeutet.

35

Vorzugsweise steht T² für einen aromatischen Rest und besonders bevorzugt für einen
 Phenylrest. Insbesondere steht T² für einen Rest der Formel

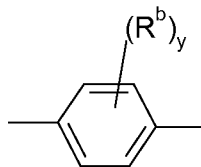
24



worin

- 5 R^a für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₂₀-Alkyl, Ci-Cio-Alkoxy, Ci-do-Alkylcarbonyl, C1-C10-Alkylcarbonyloxy, Ci-Cio-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl oder Ci-C₄-Alkoxy carbonyl und insbesondere für Methyl steht; und
- x für 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, stärker bevorzugt für 0 oder 1 und speziell für 1 steht.

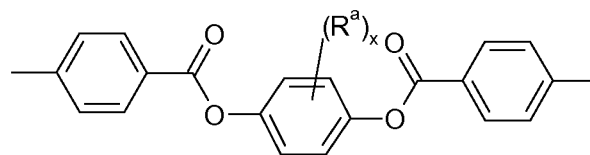
- 10 Vorzugsweise steht T^1 für einen aromatischen Rest und besonders bevorzugt für einen Phenylrest. Insbesondere steht T^1 für einen Rest der Formel



worin

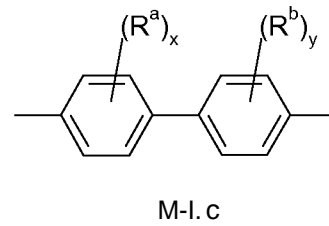
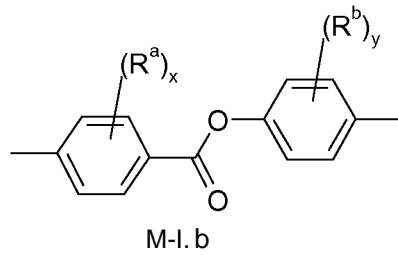
- 15 R^b für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₂₀-Alkyl, Ci-Cio-Alkoxy, Ci-Cio-Alkylcarbonyl, C1-C10-Alkylcarbonyloxy, Ci-Cio-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl oder Ci-C₄-Alkoxy carbonyl und insbesondere für Methyl steht; und
- 20 y für 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, stärker bevorzugt für 0 oder 1 und insbesondere für 0 steht.

Besonders bevorzugt ist M^1 ausgewählt unter mesogenen Gruppen der Formeln M-I.a, M-I.b und M-I.c:



M-I.a

25



worin

- R^a und R^b unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₂₀-Alkyl, Ci-Cio-Alkoxy, Ci-Cio-Alkylcarbonyl, Ci-do-Alkylcarbonyloxy, Ci-Cio-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl oder CrC₄-Alkoxy-carbonyl und insbesondere für Methyl stehen; und
- 5 x und y unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 0, 1 oder 2 und insbesondere für 0 oder 1 stehen.

- 10 Bevorzugt steht in wenigstens einem flüssigkristallinen Segment des erfindungsgemäß eingesetzten Elastomers M^1 für eine mesogene Gruppe der Formel M-I.a oder M-I.b und insbesondere M-I.a.

- 15 Jedes M^2 und jedes M^3 steht jeweils unabhängig für eine mesogene Gruppe oder für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können.

- 20 Wenn M^2 und/oder M^3 für eine mesogene Gruppe stehen, hat diese vorzugsweise eine der für M^1 angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen.

- 25 Zweiwertige aliphatische Reste M^2/M^3 sind solche, die keine cycloaliphatischen (= alicyclischen), aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile enthalten. Beispiele sind Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste. Die aliphatischen Reste können auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochene Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste, vorzugsweise Alkylen-Reste, sein.

- 30 Zweiwertige alicyclische Reste M^2/M^3 können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei alicyclische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und
- 35 CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxy-carbonyl und insbe-

sondere unter Methyl und Methoxycarbonyl. Die Bindungsstellen an den Rest des Moleküls befinden sich jedoch am alicyclischen Rest. Zwei alicyclische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, aneinander gebunden sein. Auch können die alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR², an den Rest des Moleküls gebunden sein.

Zweiwertige aliphatisch-alicyclische Reste M²/M³ enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen alicyclischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen an den Rest des Moleküls entweder beide an dem/den alicyclischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem alicyclischen Rest befinden kann. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine alicyclische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, aneinander gebunden sein. Auch können zwei alicyclische Reste über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, aneinander gebunden sein. Außerdem können die aliphatisch-alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR², an den Rest des Moleküls gebunden sein. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxy carbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

Zweiwertige aromatische Reste M²/M³ können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei aromatische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine alicyclischen oder heterocyclischen Bestandteile. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxy carbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl. Beide Bindungsstellen für den Rest des Moleküls befinden sich jedoch an dem/den aromatischen Rest(en). Zwei aromatische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, aneinander gebunden sein. Auch können die aromatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR², an den Rest des Moleküls gebunden sein.

40

Zweiwertige araliphatische Reste M^2/M^3 enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen aromatischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für den Rest des Moleküls entweder beide an dem/den aromatischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem aromatischen Rest befinden kann. Alternativ enthalten zweiwertige araliphatische Reste M^2/M^3 einen zweiwertigen aliphatischen Rest, der wenigstens einen aromatischen Substituenten trägt; d.h. die zwei Bindungsstellen für die CO-Gruppen befinden sich beide am aliphatischen Rest. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO, SO_2 und $SiR^{10R^{11}}$, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine aromatische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO, SO_2 und $SiR^{10R^{11}}$, aneinander gebunden sein. Auch können zwei aromatische Reste über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^3 , CO, SO_2 und $SiR^{10R^{11}}$, aneinander gebunden sein. Außerdem können die araliphatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^2 , an den Rest des Moleküls gebunden sein. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, d-Ce-Alkyl, $Ci-C_6$ -Alkoxy, $Ci-C_6$ -Alkylcarbonyl, $Ci-C_6$ -Alkylcarbonyloxy, $Ci-C_6$ -Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, C1-C4-Alkyl und $Ci-C_4$ -Alkoxy-carbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxy-carbonyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der zweiwertige aliphatische Rest M^2/M^3 lineares oder verzweigtes C2-C20-Alkylen, besonders bevorzugt lineares oder verzweigtes C2-C15-Alkylen und insbesondere lineares oder verzweigtes C2-C10-Alkylen. Das lineare oder verzweigte Alkylen kann dabei durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder durch ein oder mehrere nicht benachbarte $SiR^{10R^{11}}$ -Gruppen und/oder durch eine oder mehrere CO-Gruppen unterbrochen sein. Die $SiR^{10R^{11}}$ -Gruppen sind vorzugsweise zu einem oder zwei Sauerstoffatomen benachbart. Auch die CO-Gruppen sind vorzugsweise zu einem oder zwei Sauerstoffatomen benachbart.

Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-C10-Alkylen sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,2-Methyl-1,2-ethylen, 1-Methyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,2-Pentylen, 1,3-Pentylen, 1,4-Pentylen, 1,5-Pentylen, 2,3-Pentylen, 2,4-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 3-Methyl-1,3-butylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 3,3-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen und weitere Strukturisomere davon. Beispiele für lineares oder verzweigtes C2-Cis-Alkylen sind neben den zuvor für C2-C10-Alkylen aufgeführten Beispielen Undecamethylen, Dodecamethylen, Tridecamethylen, Tetradecamethylen und Pentadecamethylen sowie deren Strukturisomere. Beispiele für lineares oder verzweig-

tes C2-C2o-Alkylen sind neben den zuvor für C2-Cis-Alkylen aufgeführten Beispielen Hexadecamethylen, Heptadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und Docosamethylen sowie deren Strukturisomere.

5 Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder durch ein oder mehrere nicht benachbarte SiR¹⁰R¹¹-Gruppen und/oder durch eine oder mehrere CO-Gruppen unterbrochen ist, sind Brückenglieder der Formel



worin

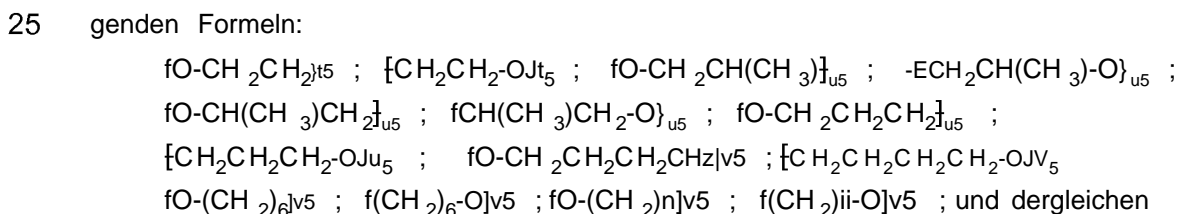
jedes R^c, R^d, R^e, R^f, R^g und R^h jeweils unabhängig für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl und vorzugsweise für Wasserstoff stehen;

15 jedes A⁴ und A⁵ jeweils unabhängig für O, CO, C(O)-O, O-C(O) oder (SiR^kR^l-O)_r SiR^kR^l steht, worin jedes R^k und R^l jeweils unabhängig für CrC₄-Alkyl steht und r für O oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht;

m, p und o unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 12 stehen;

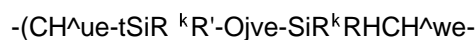
20 n und q unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen; und s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.

Bevorzugte Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



30 worin t₅ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht; u₅ für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 steht und v₅ für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht.

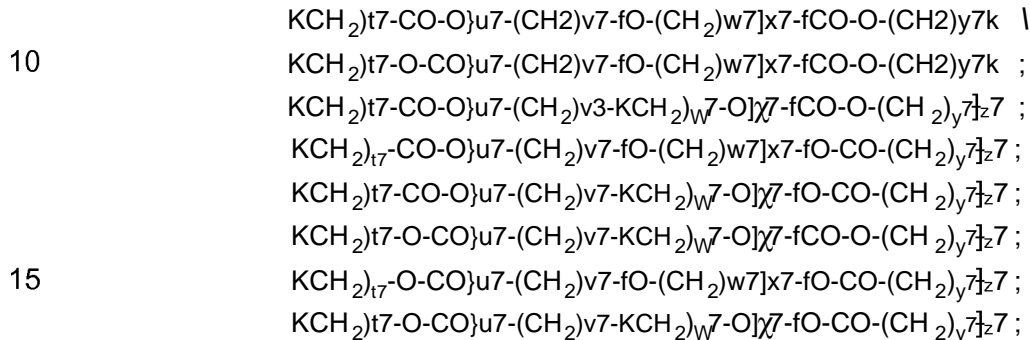
35 Bevorzugte Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Gruppen SiR¹⁰R¹¹ und gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formel:



40 worin jedes R^k und R^l jeweils unabhängig für Ci-C₄-Alkyl und vorzugsweise für Methyl steht, u₆ und w₆ unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, Vorzugs-

weise von 1 bis 10 und insbesondere von 2 bis 6 stehen; und v6 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 2 bis 6 steht.

5 Bevorzugte Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte CO-Gruppen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



20 worin t7, v7, w7 und y7 unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 6 stehen, u7 und z7 unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 6 stehen und x7 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10, insbesondere von 1 bis 6 und speziell für 2 oder 3 steht.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen alicyclischen Reste M²/M³ ausgewählt unter Cs-Cs-Cycloalkylen, das 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen kann, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

30 Beispiele hierfür sind Cyclopropylen, wie 1,2-Cyclopropylen, 1-Methylcyclopropylen, wie 1-Methyl-1,2-Cyclopropylen oder 1-Methyl-2,3-cyclopropylen, Cyclobutylen, wie 1,2- oder 1,3-Cyclobutylen, 1-Methylcyclobutylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclobutylen, 1-Methyl-1,3-cyclobutylen, 1-Methyl-2,3-cyclobutylen oder 1-Methyl-2,4-cyclobutylen, Cyclopent-
 35 tylen, wie 1,2-Cyclopentylen oder 1,3-Cyclopentylen, 1-Methylcyclopentylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclopentylen, 1-Methyl-1,3-cyclopentylen, 1-Methyl-1,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,3-cyclopentylen, 1-Methyl-2,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,5-cyclopentylen oder 1-Methyl-3,4-cyclopentylen, Cyclohexylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1-Methylcyclohexylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclohexylen, 1-Methyl-1,3-cyclohexylen, 1-
 40 Methyl-1,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,3-cyclohexylen, 1-Methyl-2,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,5-cyclohexylen, 1-Methyl-2,6-cyclohexylen, 1-Methyl-3,4-cyclohexylen und 1-

Methyl-3,5-cyclohexylen, Cycloheptylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylen, und Cyclooctylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Cyclooctylen. Die Bindungen zum Rest des Moleküls können eis- oder trans-ständig zueinander stehen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aliphatisch-alcyclischen Reste M^2/M^3 ausgewählt unter C5-C8-Cycloalkylen-Ci-C4-alkylen, Cs-Cs-Cycloalkylen-Ci-C4-alkylen-C5-C8-cycloalkylen und Ci-C4-Alkylen-C5-C8-cycloalkylen-Ci-C4-alkylen, wobei die Cycloalkylenreste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, d-C₆-Alkylcarbonyl, d -
10 C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

- Beispiele hierfür sind Dicyclohexdiylmethan, wie 4,4'-Dicyclohexdiylmethan, 3,3'-
15 Dicyclohexdiylmethan oder 2,2'-Dicyclohexdiylmethan, Isophorondiyl, Bis(methylen)cyclohexan, wie 1,2-Bis(methylen)cyclohexan, 1,3-Bis(methylen)cyclohexan oder 1,4-Bis(methylen)cyclohexan, und dergleichen. Die am alcyclischen Rest gebunden Gruppen können jede beliebige relative Position (cis/trans) zueinander einnehmen.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aromatischen Reste M^2/M^3 ausgewählt unter Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Phenylen-sulfon-phenylen und Phenylen-carbonyl-phenylen, Phenylen-oxycarbonyl-phenylen und Phenylen-carbonyloxy-phenylen, wobei die Phenylen- und Naphthylenreste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, d -
25 C₆-Alkoxy, d-C₆-Alkylcarbonyl, d-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

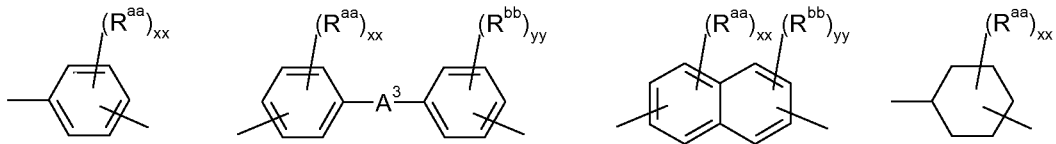
- Beispiele hierfür sind Phenylen, wie o-, m- und p-Phenylen, Toluylen, wie o-, m- und p-
30 Toluylen, 2-Ethyl-1,3-phenylen, 2-Ethyl-1,4-phenylen, 1-Ethyl-2,3-phenylen, 1-Ethyl-2,4-phenylen, 2-tert-Butyl-1,3-phenylen, 2-tert-Butyl-1,4-phenylen, 1-tert-Butyl-2,3-phenylen, 1-tert-Butyl-2,4-phenylen, Xylylendiamin, 2-Methoxy-1,3-phenylen, 2-Methoxy-1,4-phenylen, 1-Methoxy-2,3-phenylen, 1-Methoxy-2,4-phenylen, 2-Chlor-1,3-phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 1-Chlor-2,3-phenylen, 1-Chlor-2,4-phenylen, Naphthylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, Diphenylensulfon, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-
35 Diiphenylensulfon, Diphenylenmethan, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Diiphenylenmethan, Diphenyldimethylmethan, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Diiphenyldimethylmethan, Benzophenondiyl, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Benzophenondiyl, und Benzoessäurephenylesterdiyl, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-
40 Benzoessäurephenylesterdiyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen araliphatischen Reste M^2/M^3 ausgewählt unter Phenyl-Ci-C4-alkylen, Phenylen-Ci-C4-alkylen und Phenylen-Ci-C4-alkylen-phenylen, z.B. Phenylen-methylen-phenylen und Phenylen- $C(CH_3)_2$ -phenylen, wobei die Phenylenreste 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen können, die
 5 ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, CrC₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl und Ci-C4-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

10 Beispiele hierfür sind Phenylmethylen ($CH(C_6H_5)$), Phenylenmethylen ($-CH_2-C_6H_4-$), 1-Phenyl-1,2-ethylen ($-CH(C_6H_5)CH_2-$), 1-Phenyl-1,2-propylen ($-CH(C_6H_5)CH(CH_3)-$), 1-Phenyl-1,3-propylen ($-CH(C_6H_5)-CH_2-CH_2-$), 2-Phenyl-1,2-propylen ($-CH_2-C(C_6H_5)(CH_3)-$), 2-Phenyl-1,3-propylen ($-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-$), Diphenylenmethan ($-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-$), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diphenylenmethan, und 2,2-
 15 Diphenylenpropan (Diphenyldimethylmethan, $-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-$), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diiphenyldimethylmethan, und dergleichen.

Bevorzugt sind die zweiwertigen Reste M^2/M^3 ausgewählt unter einer mesogenen Gruppe, insbesondere einer mesogenen Gruppe, die eine der für M^1 angegebenen
 20 allgemeinen oder insbesondere bevorzugten Bedeutungen hat, zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen und araliphatischen Resten, wobei der aliphatische Rest A auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO und SO_2 und vorzugsweise unter O, unterbrochen bzw. an die CO-Gruppen gebunden sein kann. Bezüglich bevorzugter zweiwertiger aliphatischer, alicyclischer, aromatischer und araliphatischer Reste wird auf die obigen Aus-
 25 führungen Bezug genommen.

Besonders bevorzugt haben M^2 und M^3 unabhängig voneinander eine der oben für M^1 angegebenen bevorzugten Bedeutungen oder sie stehen für einen zweiwertigen a-
 30 liphatischen, alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest, der ausgewählt ist unter



35 und einer Gruppe



worin

- R^{aa} und R^{bb} unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C-i-do-Alkylcarbonyl, Ci-do-Alkylcarbonyloxy, Ci-Cio-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl oder Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere für Methyl oder Methoxycarbonyl stehen;
- 5 A³ für (CR^rR^j)_r, CO, C(O)O, OC(O) oder SO₂ steht, worin R¹ und R^j unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CrC₄-Alkyl stehen und r für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, und A³ vorzugsweise für CH₂ oder C(CH₃)₂ steht; und xx und yy unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen;
- 10 jedes R^c, R^d, R^e, R^f, R^g und R^h jeweils unabhängig für Wasserstoff, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl und vorzugsweise für Wasserstoff stehen; jedes A⁴ und A⁵ jeweils unabhängig für O, CO, C(O)-O, O-C(O) oder (SiR^kR^l-O)_r, SiR^kR^l steht, worin jedes R^k und R^l jeweils unabhängig für Ci-C₄-Alkyl steht und r für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht;
- 15 m, p und o unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 12 stehen; n und q unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen; und s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.
- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht
- Y¹ für C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-NR³, 0-C(O)-A-C(O)-O, NR³-C(O)-A-C(O)-O, NR³-C(O)-A-C(O)-NR³, 0-C(O)-A-C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-NR³, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, 0-C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³, 0-C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-NR³, NR³-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, NR³-C(O)-A-C(O)-NR³-(CR⁴R⁵)_e-O, NR³-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³ oder NR³-C(O)-A-C(O)-NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³, vorzugsweise für C(O)-A-C(O)-O, 0-C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O oder 0-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O; und/oder
- 25 - Y² steht für 0-C(O)-A-C(O), NR³-C(O)-A-C(O), 0-C(O)-A-C(O)-O, NR³-C(O)-A-C(O)-O, NR³-C(O)-A-C(O)-NR³, 0-C(O)-A-C(O)-NR³, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-NR³, NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-O, NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-NR³, O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-NR³ oder NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-NR³, vorzugsweise für 0-C(O)-A-C(O), 0-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O) oder O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O; und/oder
- 30 - a steht für eine ganze Zahl von 1 bis 80, außerdem steht in wenigstens einer der
- 40 Wiederholungseinheiten -fY³-M²-]a Y³ für CO, O-C(O) oder NR³-C(O), vorzugsweise für CO oder O-C(O), und M² steht für einen zweiwertigen aliphatischen, a-

- licyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können und/oder über eine solche Heteroatom-haltige Gruppe gebunden sein können, und Y¹ steht für C(O)-O, NR³-C(O), C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³ oder C(O)-A-C(O)-NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³, vorzugsweise für C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O oder C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O; und/oder
- 5
- 10 - b steht für eine ganze Zahl von 1 bis 80, außerdem steht in wenigstens einer der Wiederholungseinheiten -fM³-Y⁴_b, Y⁴ für CO, C(O)-O oder C(O)-NR³, vorzugsweise für CO oder C(O)-O, und M³ steht für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können und/oder über eine solche Heteroatom-haltige Gruppe gebunden sein können, und Y² steht für O-C(O), NR³-C(O), O-C(O)-A-C(O), NR³-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O) oder NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), vorzugsweise für O-C(O), O-C(O)-A-C(O) oder O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O).
- 15
- 20

Bezüglich bevorzugter Bedeutungen der Variablen wird auf die vor- und nachstehenden Ausführungen verwiesen.

- 25 In einer alternativ besonders bevorzugten Ausführungsform steht
- Y¹ für (CR⁶R⁷)_f[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]r[(CR¹²R¹³)_rO]k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO, O-(CR⁶R⁷)_f[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]r[(CR¹²R¹³)_rO]k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO oder NR³-(CR⁶R⁷)_f[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]r[(CR¹²R¹³)_rO]k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO, vorzugsweise für (CR⁶R⁷)_f[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]r[(CR¹²R¹³)_rO]k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO oder O-(CR⁶R⁷)_f[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]r[(CR¹²R¹³)_rO]k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO; und
- 30
- Y² steht für O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O_r-SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f, O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O_r-SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f-O oder O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O_r-SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f-NR³, vorzugsweise für O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jMSiR¹⁰R¹¹-O_r-SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f oder O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O_r-SiR¹⁰R¹¹-f(CR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f-O.
- 35

- 40 Bezüglich bevorzugter Bedeutungen der Variablen wird auf die vor- und nachstehenden Ausführungen verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht wenigstens eine der Variablen a und b nicht für 0.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung steht die Summe aus a und b für eine ganze Zahl von 1 bis 60, besonders bevorzugt von 2 bis 50, stärker bevorzugt von 3 bis 50 und insbesondere von 5 bis 40.

10 Die flüssigkristallinen Segmente I entstehen bei der Kondensation ihrer Vorläuferverbindungen der Formel I-H



15 worin die Variablen eine der oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen haben,

mit geeigneten Reaktionspartnern, beispielsweise mit Diisocyanaten, Dicarbonsäure(derivate)n, Dikohlensäure(derivate)n, Diharnstoffen oder Diurethanen. Bezüglich weiterer Details hierzu wird auf die weiter unten stehenden Ausführungen verwiesen.

20 Die Vorläuferverbindungen I-H ihrerseits sind beispielsweise durch ein- oder mehrfache Kondensations- oder Additionsreaktionen erhältlich. Die zur Kondensation eingesetzten Komponenten können gleichzeitig oder nacheinander in die Reaktion eingeführt werden. Die sukzessive Zugabe im Laufe der Reaktion bzw. die schrittweise Umsetzung ist dann bevorzugt, wenn die Struktur des Reaktionsprodukts genau kontrolliert werden soll. In der Regel ist es jedoch ausreichend, wenn sich die Zugabeart und -reihenfolge der Komponenten an der Exothermie der Reaktion orientiert, d.h. die Komponenten werden so zugegeben, dass die Reaktionskontrolle gewährleistet ist; eine gewisse statistische Verteilung der Komponenten innerhalb der flüssigkristallinen Segmente I durch die Nichteinhaltung einer bestimmten Reihenfolge der Zugabe wird
25
30 in Kauf genommen und ist für die erfindungsgemäße Anwendung nicht weiter störend.

35 So kann man beispielsweise für die Herstellung flüssigkristalliner Segmente I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, die keine Silicium-haltigen Gruppen Y¹, Y², Y³, Y⁴ enthalten, von wenigstens einem Mesogendiol HO-M¹-OH oder von wenigstens einem abgewandelten Mesogendiol, das bereits einen Teil der Gruppen Y¹ und/oder Y² enthält, z.B. einem Diol der Formel HO-(CR⁴R⁵)_e-O-M¹-O-(CR⁴R⁵)_e-OH, worin M¹, R⁴, R⁵ und e die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder einem Gemisch solcher Mesogendiole ausgehen und dieses mit wenigstens einem Dicarbonsäurederivat der Formel X-C(O)-A-C(O)-X, X-C(O)-M²-C(O)-X bzw. X-C(O)-M³-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X, vorzugsweise X-C(O)-A-C(O)-X, kondensieren. X steht dabei für eine geeignete Abgangsgruppe, wie OH, OR oder Halogen, insbesondere Cl, worin R für
40

Ci-C4-Alkyl oder einen Alkoholrest eines Aktivesters steht (den man durch Umsetzung der zugrundeliegenden Säure (z.B. HO-C(O)-A-C(O)-OH) mit einem Aktivesterbildenden Alkohol, wie p-Nitrophenol, N-Hydroxybenzotriazol (HOBt), N-Hydroxysuccinimid oder OPfp (Pentafluorphenol), erhält). A, M², M³, A¹ und A² haben eine der

 5 oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen. Je nach Stöchiometrie der eingesetzten Dicarbonsäurederivate erhält man dabei ein Mesogendiol, das auf beiden Seiten verestert ist oder eben nur auf einer. Anschließend kann man das Kondensationsprodukt mit weiteren Diolen, beispielsweise mit einem Diol HO-M²-OH bzw. HO-M³-OH, HO-(CR^{4R5})_e-O-M²-O-(CR^{4R5})_e-OH bzw. HO-(CR^{4R5})_e-O-M³-O-(CR^{4R5})_e-OH, HO-(CR^{4R5})_e-OH, HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, worin M², M³, R⁴, R⁵, A¹, A² und e die oben angegebenen Bedeutungen haben, erneut kondensieren, das erneut

 10 erhaltene Produkt gewünschtenfalls wieder mit wenigstens einem Dicarbonsäurederivat X-C(O)-A-C(O)-X, X-C(O)-M²-C(O)-X bzw. X-C(O)-M³-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X umsetzen, gewünschtenfalls erneut mit wenigstens

 15 einem Diol kondensieren und diese Kondensationsschritte beliebig oft wiederholen. Vorzugsweise wird bei der sukzessiven Kondensation der Komponenten als letzte zu kondensierende Komponente ein Diol, Diamin, Dithiol oder ein gemischtes Alkohol/Amin, Thiol/Amin oder Alkohol/Thiol eingesetzt.

20 Alternativ kann man alle genannten Komponenten, d.h. das Mesogendiol HO-IVP-OH bzw. HO-(CR^{4R5})_e-O-M¹-O-(CR^{4R5})_e-OH, das Dicarbonsäurederivat X-C(O)-A-C(O)-X, X-C(O)-IVP-C(O)-X bzw. X-C(O)-IVP-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X und gewünschtenfalls wenigstens ein weiteres Diol, z.B. HO-IVP-OH bzw. HO-IVP-OH, HO-(CR^{4R5})_e-O-M²-O-(CR^{4R5})_e-OH bzw. HO-(CR^{4R5})_e-O-M³-O-(CR^{4R5})_e-OH,

 25 HO-(CR^{4R5})_e-OH, und/oder HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, gleichzeitig umsetzen. Hierzu kann man beispielsweise so vorgehen, dass man alle einzusetzenden Dirole vorlegt und mit dem wenigstens einen der oben genannten Dicarbonsäurederivate versetzt.

Anstelle der o.g. Dirole kann man selbstverständlich Diamine oder gemischte Amine/Alkohole einsetzen. So kann man beispielsweise von einem Mesogendiamin NH₂-M¹-NH₂ oder einem gemischten Mesogenaminalkohol NH₂-M¹-OH oder von einem abgewandelten Mesogendiamin NH₂-(CR^{4R5})_e-O-M¹-O-(CR^{4R5})_e-NH₂, NH₂-(CR^{4R5})_e-NH-M¹-O-(CR^{4R5})_e-NH₂ oder NH₂-(CR^{4R5})_e-NH-M¹-NH-(CR^{4R5})_e-NH₂ oder einem abgewandelten Mesogenaminalkohol NH₂-(CR^{4R5})_e-O-M¹-O-(CR^{4R5})_e-OH, NH₂-(CR^{4R5})_e-NH-M¹-O-(CR^{4R5})_e-OH oder NH₂-(CR^{4R5})_e-O-M¹-NH-(CR^{4R5})_e-OH ausgehen, diese mit

 35 wenigstens einem Dicarbonsäurederivat X-C(O)-A-C(O)-X, X-C(O)-M²-C(O)-X bzw. X-C(O)-M³-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X umsetzen und das Kondensationsprodukt gewünschtenfalls mit wenigstens einem Diol HO-M²-OH bzw. HO-M³-OH, HO-(CR^{4R5})_e-O-M²-O-(CR^{4R5})_e-OH bzw. HO-(CR^{4R5})_e-O-M³-O-(CR^{4R5})_e-OH, HO-(CR^{4R5})_e-OH, und/oder HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, einem Diamin NH₂-M²-NH₂ bzw. NH₂-M³-NH₂, NH₂-(CR^{4R5})_e-O-M²-O-(CR^{4R5})_e-NH₂ bzw. NH₂-(CR^{4R5})_e-O-M³-

O-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-NH-M²-O-(CR⁴R⁵)_e-NH₂ bzw. NH₂-(CR⁴R⁵)₆-NH-IVP-O-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-NH-M²-NH-(CR⁴R⁵)_e-NH₂ bzw. NH₂-(CR⁴R⁵)₆-NH-IVP-NH-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, und/oder NH₂-A¹-NH₂ bzw. NH₂-A²-NH₂ oder einem gemischten Alkohol/Amin HO-M²-NH₂ bzw. HO-M³-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)₆-O-M²-O-(CR⁴R⁵)₆-NH₂ bzw. HO-(CR⁴R⁵)₆-O-M³-O-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)₆-NH-M²-O-(CR⁴R⁵)₆-NH₂ bzw. HO-(CR⁴R⁵)₆-NH-M³-O-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, NH₂-(CR⁴R⁵)₆-NH-IVP-O-(CR⁴R⁵)₆-OH bzw. NH₂-(CR⁴R⁵)₆-NH-M³-O-(CR⁴R⁵)₆-OH, HO-(CR⁴R⁵)₆-NH-M²-NH-(CR⁴R⁵)₆-NH₂ bzw. HO-(CR⁴R⁵)₆-NH-M³-NH-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HO-A¹-NH₂ bzw. HO-A²-NH₂ umsetzen. Das erneut erhaltene Produkt kann man gewünschtenfalls wieder mit wenigstens einem der oben genannten Dicarbonsäurederivate umsetzen und die Kondensationsschritte beliebig oft wiederholen.

Alternativ kann man alle genannten Komponenten, d.h. das wenigstens eine Mesogendiamin bzw. den wenigstens einen Mesogenaminalkohol, das wenigstens eine Dicarbonsäurederivat und gewünschtenfalls wenigstens ein weiteres Diol, Diamin oder gemischtes Amin/Alkohol, gleichzeitig umsetzen. Hierzu kann beispielsweise so vorgehen, dass man alle einzusetzenden Dirole/Diamine/gemischten Alkoholamine vorlegt und mit dem wenigstens einen Dicarbonsäurederivat versetzt.

Anstelle der Dirole, Diamine oder gemischten Amine/Alkohole kann man selbstverständlich analog Dithiole, gemischte Amine/Thiole oder gemischte Alkohole/Thiole einsetzen.

Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Diolen, Diaminen und gemischten Alkoholen/Aminen und insbesondere die ausschließliche Verwendung von Diolen.

Alternativ kann man für die Herstellung flüssigkristalliner Segmente I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, die keine Silicium-haltigen Gruppen Y¹, Y², Y³, Y⁴ enthalten, von wenigstens einem Mesogendicarbonsäurederivat X-C(O)-IVP-C(O)-X oder von wenigstens einem Mesogendikohlensäurederivat X-C(O)-O-M¹-O-C(O)-X oder von wenigstens einem Mesogenharnstoffderivat X-C(O)-N R³-M¹-NR³-C(O)-X oder von wenigstens einem Mesogen mit einem Harnstoffderivatsubstituenten und einem Kohlensäurederivatsubstituenten X-C(O)-O-IVP-NR³-C(O)-X oder einem Gemisch davon ausgehen und dieses mit wenigstens einem Diol, Diamin, Thiol, gemischten Amin/Alkohol, gemischten Amin/Thiol oder gemischten Thiol/Alkohol, beispielsweise mit HO-IVP-OH bzw. HO-M³-OH, NH₂-IVP-NH₂ bzw. NH₂-IVP-NH₂, HS-IVP-SH bzw. HS-IVP-SH, NH₂-IVP-OH bzw. NH₂-IVP-OH, NH₂-IVP-SH bzw. NH₂-IVP-SH, HO-IVP-SH bzw. HO-IVP-SH, HO-(CR⁴R⁵)₆-OH, NH₂-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HS-(CR⁴R⁵)₆-SH, HO-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)₆-SH, HS-(CR⁴R⁵)₆-NH₂, HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, NH₂-A¹-NH₂ bzw. NH₂-A²-NH₂, HS-A¹-SH bzw. HS-A²-SH, NH₂-A¹-OH bzw. NH₂-A²-OH, NH₂-A¹-SH bzw. NH₂-A²-SH oder HO-A¹-SH bzw. HO-A²-SH, umsetzen. X steht dabei für eine Abgangsgruppe, wie Halogen,

OH oder OR, worin R für Ci-C₄-Alkyl oder einen Alkoholrest eines Aktivesters (s.o.) steht. Wenn man mit einem von einer Gruppe M² oder M³ abgeleiteten Diol, Diamin, Thiol, gemischten Amin/Alkohol, gemischten Amin/Thiol oder gemischten Thiol/Alkohol umsetzt (d.h. beispielsweise mit HO-M²-OH bzw. HO-M³-OH, NH₂-M²-NH₂ bzw. NH₂-M³-NH₂, HS-M²-SH bzw. HS-M³-SH, NH₂-M²-OH bzw. NH₂-M³-OH, NH₂-M²-SH bzw. NH₂-M³-SH oder HO-M²-SH bzw. HO-M³-SH), kann man anschließend gewünschtenfalls mit einem Dicarbonsäurederivat X-(O)C-A-C(O)-X, X-C(O)-M²-C(O)-X bzw. X-C(O)-M³-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X und dann mit einem der bereits genannten Diolen, Diaminen, Thiolen, gemischten Amin/Alkohol, gemischten Amin/Thiol oder gemischten Thiol/Alkohol umsetzen. Wenn ein auf einer Gruppe A¹ bzw. A² beruhendes Diol, Diamin, Thiol, gemischtes Amin/Alkohol, gemischtes Amin/Thiol oder gemischter Thiol/Alkohol eingesetzt wird (d.h. HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, NH₂-A¹-NH₂ bzw. NH₂-A²-NH₂, HS-A¹-SH bzw. HS-A²-SH, NH₂-A¹-OH bzw. NH₂-A²-OH, NH₂-A¹-SH bzw. NH₂-A²-SH oder HO-A¹-SH bzw. HO-A²-SH) wird dieses vorzugsweise als letzte Komponente zugegeben.

Selbstverständlich kann man alternativ von gemischten funktionalisierten Mesogenen, beispielsweise von Verbindungen der Formel X¹-C(O)-M¹-X², worin X¹ und X² unabhängig voneinander für OH, NH₂ oder SH stehen und X¹ außerdem für Halogen, vor allem Chlor, oder OR steht, worin R für CrC₄-Alkyl oder einen Alkoholrest eines Aktivesters (s.o.) steht, ausgehen. Diese kann man auf der Carboxylseite mit einem Diol, Diamin, Thiol, gemischten Amin/Alkohol, gemischten Amin/Thiol oder gemischten Thiol/Alkohol umsetzen, beispielsweise mit HO-M²-OH bzw. HO-M³-OH, NH₂-IVP-NH₂ bzw. NH₂-IVP-NH₂, HS-IVP-SH bzw. HS-IVP-SH, NH₂-IVP-OH bzw. NH₂-IVP-OH, NH₂-IVP-SH bzw. NH₂-IVP-SH, HO-IVP-SH bzw. HO-IVP-SH, HO-(CR⁴R⁵)_e-OH, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HS-(CR⁴R⁵)_e-SH, HO-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)_e-SH, HS-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HO-A¹-OH bzw. HO-A²-OH, NH₂-A¹-NH₂ bzw. NH₂-A²-NH₂, HS-A¹-SH bzw. HS-A²-SH, NH₂-A¹-OH bzw. NH₂-A²-OH, NH₂-A¹-SH bzw. NH₂-A²-SH oder HO-A¹-SH bzw. HO-A²-SH, und auf der Alkohol/Amin/Thiolseite mit einem Dicarbonsäurederivat der Formel X-C(O)-A-C(O)-X, X-C(O)-IVP-C(O)-X bzw. X-C(O)-IVP-C(O)-X, oder X-C(O)-A¹-C(O)-X bzw. X-C(O)-A²-C(O)-X, worin X für eine geeignete Abgangsgruppe steht, wie OH, OR oder Cl, worin R für CrC₄-Alkyl oder einen Alkoholrest eines Aktivesters (s.o.) steht.

Zur Herstellung von flüssigkristallinen Segmenten I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, worin Y¹ und Y² für O, S oder NH stehen, kann man beispielsweise von Mesogendihalogeniden der Formel Hal-IVP-Hal ausgehen, worin Hal für ein Halogenatom steht, und mit einem Diol, Diamin, Thiol, gemischten Amin/Alkohol, gemischten Amin/Thiol oder gemischten Thiol/Alkohol, beispielsweise mit HO-IVP-OH bzw. HO-IVP-OH, NH₂-IVP-NH₂ bzw. NH₂-IVP-NH₂, HS-IVP-SH bzw. HS-IVP-SH, NH₂-IVP-OH bzw. NH₂-IVP-OH, NH₂-M²-SH bzw. NH₂-IVP-SH, HO-IVP-SH bzw. HO-IVP-SH, HO-(CR⁴R⁵)_e-OH, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HS-(CR⁴R⁵)_e-SH, HO-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HO-(CR⁴R⁵)_e-SH, HS-(CR⁴R⁵)_e-NH₂, HO-A¹-

OH bzw. HO-A²-OH, NH₂-A¹-NH₂ bzw. NH₂-A²-NH₂, HS-A¹-SH bzw. HS-A²-SH, NH₂-A¹-OH bzw. NH₂-A²-OH, NH₂-A¹-SH bzw. NH₂-A²-SH oder HO-A¹-SH bzw. HO-A²-SH, umsetzen. Wenn auch Y³ und/oder Y⁴ für O, S oder NH stehen sollen, setzt man anschließend beispielsweise mit Mesogendihalogeniden der Formel Hal-M²-Hal bzw. Hal-M³-Hal um. Diese Vorgehensweise kann man beliebig oft wieder holen. Sollen Y³ und/oder Y⁴ hingegen für eine Carboxylfunktion stehen, setzt man mit einem Dicarbonsäurederivat um.

Alternativ kann man zur Herstellung von flüssigkristallinen Segmenten I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, worin Y¹ und Y² für O, S oder NH stehen, von Mesogendiolen, -diaminen, -dithiolen oder gemischten Systemen ausgehen, beispielsweise von HO-M¹-OH, NH₂-IVP-NH₂, HS-IVP-SH, HO-IVP-NH₂, HO-IVP-SH oder HS-IVP-NH₂, und diese mit einem Halogenalkohol, Halogenamin oder Halogenthiole umsetzen, beispielsweise mit HO-IVP-Hal bzw. HO-IVP-Hal, NH₂-IVP-Hal bzw. NH₂-IVP-Hal, HS-IVP-Hal bzw. HS-M³-Hal, HO-(CR⁴R⁵)_e-Hal, NH₂-(CR⁴R⁵)_e-Hal, HS-(CR⁴R⁵)_e-Hal, HO-A¹-Hal bzw. HO-A²-Hal, NH₂-A¹-Hal bzw. NH₂-A²-Hal, HS-A¹-Hal bzw. HS-A²-Hal. Wenn auch Y³ und/oder Y⁴ für O, S oder NH stehen sollen, setzt man anschließend beispielsweise mit Mesogendihalogeniden der Formel Hal-M²-Hal bzw. Hal-M³-Hal um. Diese Vorgehensweise kann man beliebig oft wieder holen. Sollen Y³ und/oder Y⁴ hingegen für eine Carboxylfunktion stehen, setzt man mit einem Dicarbonsäurederivat um.

Alternativ kann man zur Herstellung von flüssigkristallinen Segmenten I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, worin Y¹ und Y² für O, S oder NH stehen, von Mesogendiolen, -diaminen, -dithiolen oder gemischten Systemen ausgehen, beispielsweise von HO-M¹-OH, NH₂-M¹-NH₂, HS-M¹-SH, HO-M¹-NH₂, HO-M¹-SH oder HS-M¹-NH₂, und diese mit einem Dihalogen H umsetzen, beispielsweise mit Hal-M²-Hal bzw. Hal-M³-Hal, Hal-(CR⁴R⁵)_e-Hal, Hal-A¹-Hal bzw. Hal-A²-Hal. Wenn auch Y³ und/oder Y⁴ für O, S oder NH stehen sollen, setzt man anschließend beispielsweise mit Mesogendiolen der Formel HO-M²-OH bzw. HO-M³-OH, Mesogendiaminen der Formel NH₂-M²-NH₂ bzw. NH₂-M³-NH₂, Mesogendithiolen der Formel HS-M²-SH bzw. HS-M³-SH oder gemischten Mesogenen der Formeln NH₂-M²-OH bzw. NH₂-M³-OH, NH₂-M²-SH bzw. NH₂-M³-SH, HO-M²-SH bzw. HO-M³-SH um. Diese Vorgehensweise kann man beliebig oft wieder holen.

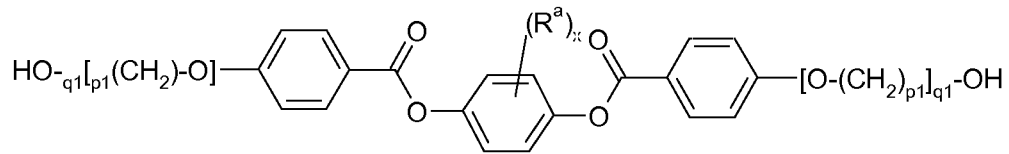
Zur Herstellung von flüssigkristallinen Segmenten I bzw. ihrer Vorläuferverbindung I-H, in denen a oder b für O steht, kann man beispielsweise so vorgehen, dass man von einem difunktionellen Mesogen, z.B. von einem Mesogendiol, Mesogendiamin, Mesogendithiole, Mesogendicarbonsäurederivat, Mesogendikohlensäurederivat, Mesogendiharnstoffderivat oder einem gemischten difunktionellen Mesogen (= X¹-M¹-X², worin X¹ und X² verschiedene Bedeutungen haben und für OH, NH₂, SH, C(O)-X, worin X eine Abgangsgruppe bedeutet, oder Y-C(O)-X, worin Y O, S oder NH bedeutet, stehen)

ausgeht und eine der beiden funktionellen Gruppen schützt, so dass sie in den oben beschriebenen Kondensationsreaktionen nicht reagiert. Geeignete Schutzgruppen für die jeweiligen funktionellen Gruppen sind bekannt. So kann eine OH-Gruppe durch eine Benzylgruppe, die beispielsweise durch Umsetzung mit Benzylchlorid eingeführt wird, durch eine Silylschutzgruppe, z.B. Trimethylsilyl (TMS), tert-Butyldimethylsilyl (TBDMS) oder tert-Butyldiphenylsilyl (TBDPS), die durch Umsetzung mit dem entsprechenden Chlorid eingeführt wird, durch eine Carbonylschutzgruppe, wie 2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl (TROC), oder durch die Tetrahydropyranylschutzgruppe geschützt werden. Geeignete Aminoschutzgruppen sind beispielsweise Acetyl, Boc (tert-Butyloxycarbonyl), Benzyl, Methylbenzyl, Methoxybenzyl, Benzyloxycarbonyl, Fluorenylmethoxycarbonyl, Allyl, Allyloxycarbonyl, Dimethylformamido, Methylimino und Benzylimino. Sie können beispielsweise durch Umsetzung des Amins mit Acetylchlorid, Boc-Anhydrid, Benzylchlorid, Methylbenzylchlorid, Methoxybenzylchlorid, Benzyloxycarbonylchlorid, Fluorenylmethoxycarbonylchlorid, Allylchlorid, Allyloxycarbonylchlorid, Dimethylformamid in Gegenwart von POCl₃ oder Thionylchlorid, Acetaldehyd oder Benzaldehyd eingeführt werden. Das einseitig geschützte difunktionelle Mesogen wird dann den gewünschten Kondensationsreaktionen unterworfen. Anschließend wird dann die Schutzgruppe mittels bekannter Verfahren wieder abgespalten (beispielsweise durch Hydrolyse, bei benzyllischen Schutzgruppen durch Hydrogenolyse, bei Silylschutzgruppen auch durch Umsetzung mit Tetrabutylammoniumfluorid, oder bei Allylschutzgruppen durch Umsetzung mit einer Base in Gegenwart von Palladium und einem Nucleophil wie Malonsäure).

Flüssigkristalline Segmente der Formel I bzw. ihre Vorläuferverbindung I-H, die Silicium-haltige Gruppen Y¹, Y², Y³, Y⁴ enthalten, sind beispielsweise durch die Umsetzung eines Mesogenbausteins mit olefinisch ungesättigten Gruppen, beispielsweise eines Mesogenbausteins der Formel CH₂=CH-(CR¹²R¹³)_j-2-O-KCR¹²R¹³)_r O}k-i-(CR¹⁴R¹⁵)_tO-M¹-O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jk-i-O-(CR¹²R¹³)_j-2-CH=CH₂ oder der Formel CH₂=CH-(CR¹⁴R¹⁵)_t2-O-M¹-O-(CR¹⁴R¹⁵)_t2-CH=CH₂, mit einer Sil(ox)anverbindung der Formel HfSiR¹⁰R¹¹-O}rSiHR¹⁰R¹¹ erhältlich. Das erhaltene Produkt wird anschließend mit einer olefinisch ungesättigten Verbindung, beispielsweise mit einem olefinisch ungesättigten Alkohol der Formel CH₂=CH-(CR⁶R⁷)_f2-fO-(CR⁸R⁹)_gh-OH oder einem olefinisch ungesättigten Amin der Formel CH₂=CH-(CR⁶R⁷)_f2-fO-(CR⁸R⁹)_gh-NH₂, umgesetzt. Das Sil(ox)an reagiert dabei in einer Additionsreaktion mit der C-C-Doppelbindung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform (A) sind die flüssigkristallinen Segmente der Formel I oder genauer gesagt ihre Vorläuferverbindung I-H erhältlich durch Umsetzung folgender Komponenten

- A.a) wenigstens ein Mesogendiol der Formel A.a.1



A.a.1

worin

q^1 für 0 oder 1 steht;

p^1 für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 2 bis 12 steht;

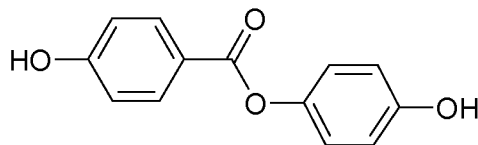
5

x für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 steht; und

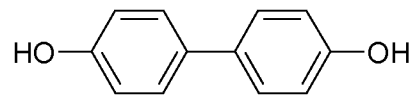
R^a für Ci-C₄-Alkyl und speziell für Methyl steht;

- A.b) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Mesogendiol der Formel A.b.1 oder A.b.2:

10



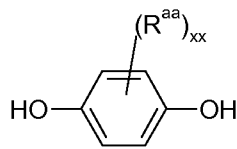
A.b.1



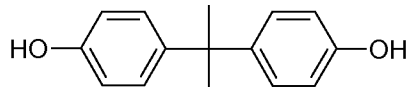
A.b.2

oder ein Gemisch davon

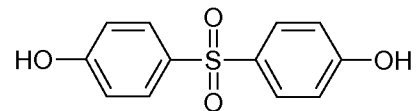
15 - A.c) gegebenenfalls wenigstens ein Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln A.c.1, A.c.2, A.c.3, A.c.4, A.c.5:



A.c.1

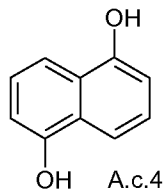


A.c.2

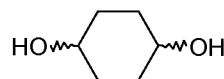


A.c.3

20



A.c.4



A.c.5

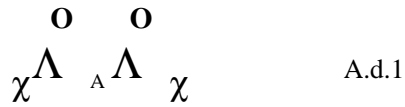
und Gemischen davon, worin

R^{aa} ausgewählt ist unter Ci-C₄-Alkyl und CrC₄-AlkOxy und speziell für Methyl, tert-Butyl oder Methoxy steht; und

25

xx für 0 oder 1 steht;

- A.d) wenigstens ein Dicarbonsäurederivat der Formel A.d.1 :



5 worin

A ausgewählt ist unter (CR^αR^β)_α; fO-(CH₂)_β^γ-O- und Phenylen, vorzugsweise 1,3- oder 1,4-Phenylen und insbesondere 1,3-Phenylen, worin R^α und R^β unabhängig voneinander für H, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen;

α für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 15 und insbesondere für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht;

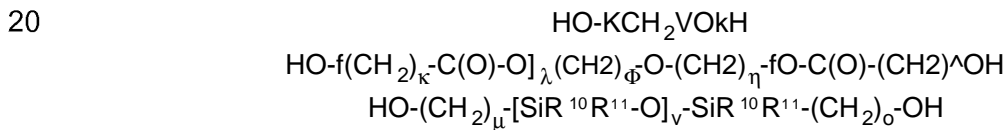
β für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; und

γ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 und speziell für 2 steht; und

X für eine Abgangsgruppe und insbesondere für Cl steht;

15 und

- A.e) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der folgenden Formeln:



und Gemischen davon,

worin

25 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für CrC₄-Alkyl oder Aryl, vorzugsweise für CrC₄-Alkyl und insbesondere für Methyl stehen;

δ für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht;

ε für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

30 φ und η unabhängig voneinander für eine Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, insbesondere für 2, 3 oder 4 und speziell für 2 stehen;

jedes K unabhängig für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

35 jedes λ unabhängig für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 1 bis 4 steht;

μ und o unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 stehen; und

v für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 steht.

Als Diole A.e) werden in der Regel keine einheitlichen Verbindungen, sondern Oligomere gemische mit einer bestimmten Kettenlängenverteilung eingesetzt. So handelt es sich beispielsweise beim ersten Diol häufig um ein Oligomere gemisch, bei dem ϵ im oben angegebenen Zahlenbereich variiert.

5

Die Umsetzung erfolgt dabei unter Bedingungen wie sie für Kondensationsreaktionen und insbesondere für Veresterungen üblich sind. So erfolgt die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart einer Base, z.B. einer anorganischen Base, beispielsweise eines Alkali hydroxids, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, eines Erdalkali hydroxids, wie Magnesium- oder Calciumhydroxid, oder eines Alkalicarbonats, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder vorzugsweise einer organischen Base, z.B. eines N-haltigen Heterocyclus, wie Pyridin, Lutidin, Imidazol, Methylimidazol, Ethylimidazol, DBU, DBN, DABCO und dergleichen, oder eines aliphatischen Amins, wie Triethylamin, Diisopropylethylamin und dergleichen. Die Kondensationsreaktion wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind inert, d.h. sie reagieren weder mit den Reaktanden noch den Produkten und verändern sich auch nicht unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Gleichzeitig müssen sie aber eine ausreichende Lösungskraft für die eingesetzten Edukte besitzen oder diese zumindest ausreichend dispergieren können. Da als Dicarbonsäurekomponente A.d vorzugsweise ein Säurehalogenid, insbesondere ein Säurechlorid eingesetzt wird ($X = \text{Hal}$, vorzugsweise Cl in der Verbindung A.d.1), welches hydrolyseempfindlich ist, ist das Lösungsmittel geeigneterweise polar-aprotisch und im Wesentlichen wasserfrei. Geeignete polar-aprotische Lösungsmittel sind beispielsweise offenkettige Ketone, z.B. Aceton oder Ethylmethylketon, cyclische Ketone, z.B. Cyclohexanon, cyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide, z.B. Dimethylamid, Nitrile, z.B. Acetonitril oder Propionitril, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, halogenierte Alkane, z.B. Chlormethan, Methylenchlorid, Chloroform, Chlorethan oder Dichloethan, und halogenierte Aromaten, wie Chlorbenzol oder die Dichlorbenzole. Bevorzugt sind hierunter die genannten cyclischen Ether sowie die Halogenalkane. "Im Wesentlichen wasserfrei" bedeutet, dass das Lösungsmittel höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-% und insbesondere höchstens 0,5 Gew.-%, bezogen auf sein Gesamtgewicht, enthält.

Die Reaktion findet bei Verwendung von Dicarbonsäurehalogeniden als Komponente A.d vorzugsweise unter im Wesentlichen wasserfreien Bedingungen und vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre, z.B. in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, statt. "Im Wesentlichen wasserfreie Bedingungen" bedeutet, dass die Lösungsmittel, aber auch die Reaktanden im Wesentlichen wasserfrei sind, d.h. höchstens 5 Gew.-%, bevorzugt höchstens 2 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-% und insbesondere höchstens 0,5 Gew.-%, bezogen auf ihr jeweiliges Gesamtgewicht, enthalten, und trockene Reaktionsgefäße eingesetzt werden. Außerdem wird die Reaktion unter

40

einer Inertgasatmosphäre, z.B. in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, die ebenfalls im Wesentlichen wasserfrei ist, durchgeführt.

Die Reaktanden A.a, A.d sowie gegebenenfalls A.b, A.c und/oder A.e können gleich-
5 zeitig oder nacheinander, vollständig oder portionsweise eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens ein Diol, vorzugsweise das Mesogendi-
ol A.a, und eine Base in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit dem Dicarbonsäurede-
rivat A.d auf einmal oder sukzessive versetzt. Vorzugsweise werden sämtliche einge-
setzte Diole sowie eine Base in einem Lösungsmittel vorgelegt und mit dem Dicarbon-
10 säurederivat A.d auf einmal oder sukzessive versetzt.

Bevorzugt setzt man die Diole A.a sowie gegebenenfalls A.b, A.c und/oder A.e insge-
samt in einer wenigstens äquimolaren Menge in Bezug auf die Gesamtmenge an Di-
carbonylsäurederivat A.d ein. Besonders bevorzugt setzt man die Diole insgesamt in
15 molarem Überschuss in Bezug auf die Gesamtmenge an Dicarbonsäurederivat A.d ein.
Bevorzugt beträgt das Molverhältnis der Gesamtheit aller eingesetzter Diole zum Di-
carbonylsäurederivat A.d 1:1 bis 10:1, besonders bevorzugt 1,005:1 bis 7:1, stärker be-
vorzugt 1,01 :1 bis 5:1, noch stärker bevorzugt 1,01 :1 bis 4:1 und insbesondere 1,01 :1
bis 2:1, z.B. 1,02:1 bis 1,5:1.

20 Werden neben dem wenigstens einen Mesogendiol der Formel A.a.1 noch weitere Dio-
le A.b, A.c und/oder A.e eingesetzt, so beträgt das Molverhältnis aller eingesetzter Me-
sogendiole A.a.1 zu allen anderen davon verschiedenen Diolen A.b, A.c und/oder A.e
vorzugsweise 1:10 bis 10:1, besonders bevorzugt 0,8:1 bis 5:1, stärker bevorzugt 0,9:1
25 bis 3:1 und insbesondere 0,9:1 bis 2:1, z.B. 1:1 bis 2:1 oder 1:1 bis 1,7:1.

Mesogendiole der Formel A.a.1, worin q^1 für 0 steht, sind entweder kommerziell erhält-
lich oder können durch einfache Kondensationsreaktionen, beispielsweise eines mit x
Resten R^a substituierten Hydrochinons mit p -Hydroxybenzoesäurechlorid in einem
30 Molverhältnis von etwa 1:2 in Gegenwart einer Base, z.B. eines N-haltigen Heterocyc-
lus, wie Pyridin, Lutidin, Imidazol, Methylimidazol, Ethylimidazol, DBU, DBN, DABCO
und dergleichen, oder eines aliphatischenamins, wie Triethylamin, Diisopropylethyla-
min und dergleichen erhalten werden. Geeignete Reaktionsbedingungen sind bei-
spielsweise in der DE 10016524 oder DE 19716822 beschrieben, worauf hiermit in
35 vollem Umfang Bezug genommen wird.

Mesogendiole der Formel A.a.1, worin q^1 für 1 steht, sind beispielsweise dadurch er-
hältlich, dass man ein Mesogendiol der Formel A.a.1, worin q^1 für 0 steht, mit einem an
der OH-Gruppe geschützten aliphatischen Halogenalkohol der Formel $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_p\text{-OP}$,
40 worin Hal für ein Halogenatom, insbesondere für Cl oder Br, und P für eine geeignete
Schutzgruppe, wie Tetrahydropyran-2-yl, Benzyl, Silylschutzgruppen, z.B. Trimethylsilyl

(TMS), tert-Butyldimethylsilyl (TBDMS) oder tert-Butyldiphenylsilyl (TBDPS), oder Carbonylschutzgruppen, wie 2,2,2-Trichlorethoxycarbonyl (TROC), steht, in einem Mol-
 verhältnis von etwa 1:2 in Gegenwart einer Base, z.B. einer anorganischen Base, bei-
 spielsweise ein Alkalihydroxid, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, ein Erdal-
 5 kalihydroxid, wie Magnesium- oder Calciumhydroxid, oder ein Alkalicarbonat, wie Li-
 thium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder einer organischen Base, z.B. eines N-
 haltigen Heterocyclus, wie Pyridin, Lutidin, Imidazol, Methylimidazol, Ethylimidazol,
 DBU, DBN, DABCO und dergleichen, oder eines aliphatischen Amins, wie Triethyla-
 min, Diisopropylethylamin und dergleichen, umgesetzt. Nach der Veretherungsreaktion
 10 wird die Schutzgruppe wieder entfernt. Die Schutzgruppe wird mittels üblicher Ver-
 fahren eingeführt und entfernt.

Die Diole A.b, A.c und A.e sind kommerziell erhältlich oder können durch bekannte
 Verfahren hergestellt werden.

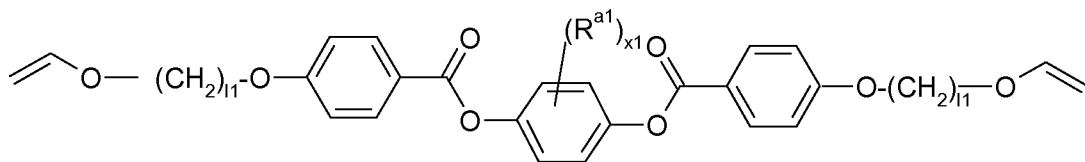
15

Säurechloride der Formel A.d.1 ($X = Cl$) sind entweder kommerziell erhältlich oder las-
 sen sich durch Umsetzung der zugrundeliegenden Säuren, die ebenfalls kommerziell
 erhältlich sind, beispielsweise mit Thionylchlorid leicht herstellen.

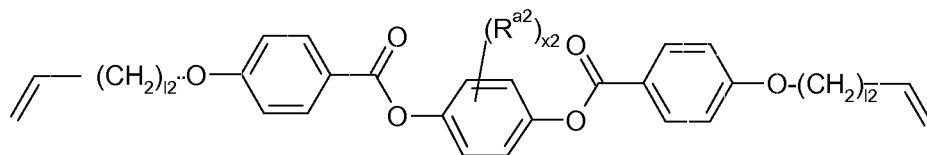
20 In einer alternativ besonders bevorzugten Ausführungsform (B) sind die flüssigkristalli-
 nen Segmente der Formel I oder genauer gesagt ihre Vorläuferverbindung I-H erhält-
 lich durch Umsetzung folgender Komponenten

- B.a) wenigstens ein Mesogendiolefin der Formel B.a.1 oder B.a.2

25



B.a.1



B.a.2

30 oder ein Gemisch verschiedener Mesogendiolefine;
 worin

x^1 und x^2 unabhängig voneinander für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 stehen;

jedes l^1 unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 10 und vorzugsweise für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

jedes l^2 unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und insbesondere für 1, 2 oder 3 steht; und

5 R^{a1} und R^{a2} unabhängig voneinander für $Ci-C_4$ -Alkyl und speziell für Methyl oder tert-Butyl stehen;

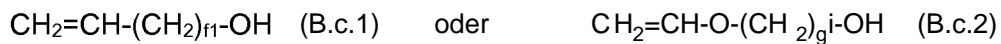
- B.b) wenigstens ein Sil(ox)an der Formel B.b

10
$$H-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_n-H \quad B.b$$

worin

i^1 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 15 steht; und

15 - B.c) wenigstens ein olefinisch ungesättigter Alkohol der Formel



worin

20 f für 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 1 oder 2 und speziell für 1 steht; und

g^1 für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 steht.

Die Umsetzung erfolgt dabei unter Bedingungen wie sie für die Addition von Silanen an olefinische Doppelbindungen (Hydrosilylierung) üblich sind. Hydrosilylierungen werden
 25 üblicherweise in Gegenwart von Silylierungskatalysatoren durchgeführt. Geeignete Hydrosilylierungskatalysatoren sind z.B. Übergangsmetallkatalysatoren, wobei das Übergangsmetall vorzugsweise ausgewählt ist unter Pt, Pd, Rh, Ru und Ir. Zu den geeigneten Platinkatalysatoren zählt beispielsweise Platin in feinverteilter Form ("Platinmohr"), Platinchlorid und Platinkomplexe wie Hexachloroplatinsäure und Divinyldisiloxan-Platin-Komplexe, beispielsweise Tetramethyldivinyldisiloxan-Platin-Komplexe, wie
 30 der sogenannte Karstedt-Katalysator (Platindivinyltetramethylsiloxan-Komplex in Xylol). Geeignete Rhodiumkatalysatoren sind beispielsweise $(RhCl(P(C_6H_5)_3)_3)$ und RhCb. Geeignet sind weiterhin RuCb und IrCb. Geeignete Katalysatoren sind außerdem Lewis-Säuren wie AlCb oder $TiCl_4$ sowie Peroxide. Dabei kann es von Vorteil sein, Kombinationen oder Gemische der zuvor genannten Katalysatoren einzusetzen. Bevorzugt
 35 werden Platinkatalysatoren verwendet. Hierunter sind Divinyldisiloxan-Platin-Komplexe und insbesondere der Karstedt-Katalysator besonders bevorzugt.

Die Reaktionstemperatur bei der Hydrosilylierung liegt, u.a. in Abhängigkeit vom
 40 gewählten Katalysator, vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis $140^\circ C$, besonders bevorzugt 20 bis $120^\circ C$. Die Reaktion wird üblicherweise unter Normaldruck

durchgeführt, kann jedoch auch bei erhöhten Drücken, wie z.B. im Bereich von etwa 1,5 bis 20 bar, oder verringerten Drücken, wie z.B. 200 bis 600 mbar, erfolgen.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart eines geeigneten
5 Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel bevorzugt sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, die Xylole, Chlorbenzol und die Dichlorbenzole, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Petrolether, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan und Cyclooctan, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe,
10 insbesondere Chloralkane, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorethan, Dichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan, offenkettige Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methylisobutylether oder Methyl-tert-butylether, und cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan. Bevorzugt sind hierunter aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol, cyclische Ether,
15 insbesondere Tetrahydrofuran, und Chloralkane, insbesondere Chloroform.

Aufgrund der Reaktivität der Silane mit protischen Verbindungen versteht es sich von selbst, dass die Umsetzung geeigneterweise in einem im Wesentlichen wasserfreien Reaktionsmedium und unter Inertgasatmosphäre, z.B. unter einer Stickstoff- oder
20 Argonatmosphäre, durchgeführt wird. Bezüglich des Begriffs "im Wesentlichen wasserfreies Reaktionsmedium" wird auf die obige Definition verwiesen.

Die Durchführung erfolgt beispielsweise so, dass man das Mesogendiolefin B.a in einem Lösungsmittel vorlegt und mit dem Silan B.b, dem Katalysator und schließlich
25 mit dem olefinisch ungesättigten Alkohol B.c, der als Terminierungsreagens wirkt, versetzt. Alternativ kann man auch das Mesogendiolefin B.a und den Katalysator in einem Lösungsmittel vorlegen und mit dem Silan B.b und schließlich mit dem olefinisch ungesättigten Alkohol B.c versetzen. Außerdem kann man das Mesogendiolefin B.a und den olefinisch ungesättigten Alkohol B.c in einem geeigneten Lösungsmittel
30 vorlegen, dann den Katalysator und schließlich das Silan B.b zugeben.

Das Molverhältnis aller eingesetzter Mesogendiolefine B.a zu allen eingesetzten Silanen B.b beträgt vorzugsweise 1:1,005 bis 1:5, besonders bevorzugt 1:1,01 bis 1:3, stärker bevorzugt 1:1,03 bis 1:2 und insbesondere 1:1,05 bis 1:1,5, z.B. 1:1,1 bis 1:1,4.
35

Das Molverhältnis aller eingesetzter Mesogendiolefine B.a zu allen eingesetzten olefinisch ungesättigten Alkoholen B.c beträgt vorzugsweise 1:2 bis 25:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 20:1 und insbesondere 1,5:1 bis 10:1.

40 Mesogendiolefine der Formel B.a.1 können beispielsweise durch Umsetzung eines Mesogendiols A.a.1, worin q^1 für 0 steht, mit einem Halogenvinylether der Formel

CH₂=CH-O-(CH₂)_n-Hal, worin Hal für ein Halogenatom und insbesondere für Cl oder Br steht, in einem Molverhältnis von etwa 1:2 in Gegenwart einer Base, z.B. einer anorganischen Base, beispielsweise ein Alkalihydroxid, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, ein Erdalkalihydroxid, wie Magnesium- oder Calciumhydroxid, oder ein Alkalicarbonat, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder einer organischen Base, z.B. eines N-haltigen Heterocyclus, wie Pyridin, Lutidin, Imidazol, Methylimidazol, Ethylimidazol, DBU, DBN, DABCO und dergleichen, oder eines aliphatischen Amins, wie Triethylamin, Diisopropylethylamin und dergleichen, in einer Veretherungsreaktion umgesetzt werden. Alternativ kann ein Mesogendiol A.a.1, worin q¹ für 0 steht, mit einem Hydroxyvinylether der Formel CH₂=CH-O-(CH₂)_n-OH in einem Molverhältnis von etwa 1:2 in einer Mitsunobu-Reaktion in Gegenwart von Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat (DEAD) oder Diisoproylazodicarboxylat (DIAD) umgesetzt werden.

Mesogendiolefine der Formel B.a.2 können beispielsweise durch Umsetzung eines Mesogendiols A.a.1, worin q¹ für 0 steht, mit einem Halogenolefin der Formel CH₂=CH-(CH₂)_i-Hal, worin Hal für ein Halogenatom und insbesondere für Cl oder Br steht, in einem Molverhältnis von etwa 1:2 in Gegenwart einer Base, z.B. einer anorganischen Base, beispielsweise ein Alkalihydroxid, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid, ein Erdalkalihydroxid, wie Magnesium- oder Calciumhydroxid, oder ein Alkalicarbonat, wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumcarbonat, oder einer organischen Base, z.B. eines N-haltigen Heterocyclus, wie Pyridin, Lutidin, Imidazol, Methylimidazol, Ethylimidazol, DBU, DBN, DABCO und dergleichen, oder eines aliphatischen Amins, wie Triethylamin, Diisopropylethylamin und dergleichen, in einer Veretherungsreaktion umgesetzt werden. Auch die für das Mesogendiolefin der Formel B.a.1 beschriebene Mitsunobu-Reaktion, d.h. die Umsetzung eines Mesogendiols A.a.1, worin q¹ für 0 steht, mit einem Hydroxyolefin der Formel CH₂=CH-(CH₂)_i-OH in einem Molverhältnis von etwa 1:2 in Gegenwart von Triphenylphosphin und Diethylazodicarboxylat (DEAD) oder Diisoproylazodicarboxylat (DIAD) ist möglich.

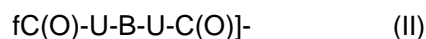
Sil(ox)ane der Formel B.b sind kommerziell erhältlich. Ebenso sind die olefinisch ungesättigten Alkohole B.c.1 und B.c.2 kommerziell erhältlich.

Insbesondere für die Anwendung des erfindungsgemäßen textilen Flächengebildes in einem niedrigeren Temperaturbereich, beispielsweise in einem Temperaturbereich von -15 bis +50 °C, ist Ausführungsform B bevorzugt.

Um möglichst niedrige Phasenübergangstemperaturen zu erzielen, ist es bevorzugt, als Mesogendiolefin ein Gemisch aus Mesogendiolefin B.a.1 und B.a.2 einzusetzen. Dabei stehen x¹ und x² vorzugsweise jeweils für 1 und R^{a1} und R^{a2} haben verschiedene Bedeutungen. Vorzugsweise steht dabei R^{a1} für Methyl und R^{a2} für tert-Butyl oder R^{a2}

steht für Methyl und R^{a1} für tert-Butyl, wobei jedoch die erste Variante stärker bevorzugt ist. Bevorzugt stehen auch I¹ und I² für verschiedene Werte.

Die flüssigkristallinen Segmente sind Bestandteil eines thermoplastischen Elastomers.
 5 Bei diesem handelt es sich, wie bereits gesagt, vorzugsweise um ein solches auf Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycarbonaten, Polyestern oder gemischtfunktionellen Polymeren. Dementsprechend enthält das Elastomer, aus dem das erfindungsgemäße textile Flächengebilde und die erfindungsgemäße Faser aufgebaut sind, neben den flüssigkristallinen Segmenten vorzugsweise außerdem Wiederholungseinheiten der Formel (II)
 10



worin

jedes U unabhängig für eine chemische Bindung, O oder NR¹⁶ steht;
 15 jedes B unabhängig für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-allyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, unterbrochen sein können;
 R¹⁶ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und
 20 R^U für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht.

Zweiwertige aliphatische Reste B sind solche, die keine cycloaliphatischen (= alicyclischen), aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile enthalten. Beispiele sind Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste. Die aliphatischen Reste können auch durch
 25 eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, unterbrochene Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste sein. Die zweiwertigen aliphatischen Reste können auch über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^U, an die Gruppen U gebunden sein. R^U steht dabei für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff.
 30

Zweiwertige alicyclische Reste B können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei alicyclische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile. Die alicyclischen Reste können durch aliphatische Reste substituiert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die Gruppen U am alicyclischen
 35 Rest befinden. Zwei alicyclische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können die alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^U, an die CO-Gruppen gebunden sein. R^U
 40 steht dabei für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substi-

tuenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

5

Zweiwertige aliphatisch-alicyclische Reste B enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen alicyclischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für die Gruppen U entweder beide an dem/den alicyclischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem alicyclischen Rest befinden kann. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine alicyclische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können zwei alicyclische Reste über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Außerdem können die aliphatisch-alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^U, an die Gruppen U gebunden sein. R^U steht dabei für Wasserstoff oder d-C₄-Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, d-Ce-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

25

Zweiwertige aromatische Reste B können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei aromatische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine alicyclischen oder heterocyclischen Bestandteile. Die aromatischen Reste können durch aliphatische Reste substituiert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die Gruppen U an dem/den aromatischen Rest(en) befinden. Zwei aromatische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können die aromatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^U, an die Gruppen U gebunden sein. R^U steht dabei für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, Ci-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

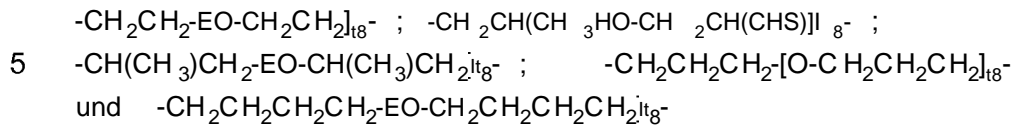
40

Zweiwertige araliphatische Reste B enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen aromatischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für die Gruppen U entweder beide an dem/den aromatischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem aromatischen Rest befinden kann. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine aromatische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können zwei aromatische Reste über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Außerdem können die araliphatischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^U, an die Gruppen U gebunden sein. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, d-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der zweiwertige aliphatische Rest B lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen, besonders bevorzugt lineares oder verzweigtes C₂-C₅-Alkylen und insbesondere lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen. Das lineare oder verzweigte Alkylen kann dabei durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. R^U steht dabei für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff.

Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,2-Methyl-1,2-ethylen, 1-Methyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,2-Pentylen, 1,3-Pentylen, 1,4-Pentylen, 1,5-Pentylen, 2,3-Pentylen, 2,4-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 3-Methyl-1,3-butylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 3,3-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen und weitere Strukturisomere davon. Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen sind neben den zuvor für C₂-C₁₀-Alkylen aufgeführten Beispielen Undecamethylen, Dodecamethylen, Tridecamethylen, Tetradecamethylen und Pentadecamethylen sowie deren Strukturisomere. Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen sind neben den zuvor für C₂-C₁₀-Alkylen aufgeführten Beispielen Hexadecamethylen, Heptadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und Docosamethylen sowie deren Strukturisomere.

Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



worin $t8$ jeweils unabhängig für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen alicyclischen Reste B ausgewählt unter $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkylen}$, das 1, 2, 3 oder 4 $\text{Ci-C}_4\text{-Alkylreste}$ tragen kann.

Beispiele hierfür sind Cyclopropylen, wie 1,2-Cyclopropylen, 1-Methylcyclopropylen, wie 1-Methyl-1,2-Cyclopropylen oder 1-Methyl-2,3-cyclopropylen, Cyclobutylen, wie 1,2- oder 1,3-Cyclobutylen, 1-Methylcyclobutylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclobutylen, 1-Methyl-1,3-cyclobutylen, 1-Methyl-2,3-cyclobutylen oder 1-Methyl-2,4-cyclobutylen, Cyclopent-
 15 tylen, wie 1,2-Cyclopentylen oder 1,3-Cyclopentylen, 1-Methylcyclopentylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclopentylen, 1-Methyl-1,3-cyclopentylen, 1-Methyl-1,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,3-cyclopentylen, 1-Methyl-2,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,5-cyclopentylen oder
 20 1-Methyl-3,4-cyclopentylen, Cyclohexylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1-Methylcyclohexylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclohexylen, 1-Methyl-1,3-cyclohexylen, 1-Methyl-1,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,3-cyclohexylen, 1-Methyl-2,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,5-cyclohexylen, 1-Methyl-2,6-cyclohexylen, 1-Methyl-3,4-cyclohexylen und 1-Methyl-3,5-cyclohexylen, Cycloheptylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylen, und
 25 Cyclooctylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Cyclooctylen. Die CO-Gruppen können cis- oder trans-ständig zueinander stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aliphatisch-alicyclischen Reste B ausgewählt unter $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkylen-Ci-C}_4\text{-alkylen}$, $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkylen-Ci-C}_4\text{-alkylen-Cö-Cs-cycloalkylen}$ und $\text{Ci-C}_4\text{-Alkylen-C}_5\text{-C}_8\text{-cycloalkylen-Ci-C}_4\text{-alkylen}$, wobei die Cycloalkylenreste 1, 2, 3 oder 4 $\text{Ci-C}_4\text{-Alkylreste}$ tragen können.

Beispiele hierfür sind Dicyclohexdiylmethan, wie 4,4'-Dicyclohexdiylmethan, 3,3'-Dicyclohexdiylmethan oder 2,2'-Dicyclohexdiylmethan, Isophorondiyl, Bis(methylen)cyclohexan, wie 1,2-Bis(methylen)cyclohexan, 1,3-Bis(methylen)cyclohexan oder 1,4-Bis(methylen)cyclohexan, und dergleichen. Die am alicyclischen Rest gebundenen Gruppen können jede beliebige relative Position (cis/trans) zueinander einnehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aromatischen Reste B ausgewählt unter Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Phenylen-sulfon-phenylen und

Phenylen-carbonyl-phenylen, wobei die Phenylen- und Naphthylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen können.

5 Beispiele hierfür sind Phenylen, wie o-, m- und p-Phenylen, Toluylen, wie o-, m- und p-Toluylen, Xylylendiamin, Naphthylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, Diphenylsulfon, wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diiphenylsulfon, und Benzophenonendiyl, wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Benzophenonendiyl.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen araliphatischen Reste B ausgewählt unter Phenyl-Ci-C₄-alkylen, Phenylen-Ci-C₄-alkylen und Phenylen-d-C₄-alkylen-phenylen, wobei die Phenylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen können.

15 Beispiele hierfür sind Phenylmethylen (CH(C₆H₅)), Phenylenmethylen (-CH₂-C₆H₄-), 1-Phenyl-1,2-ethylen (-CH(C₆H₅)CH₂-), 1-Phenyl-1,2-propylen (-CH(C₆H₅)CH(CH₃)-), 1-Phenyl-1,3-propylen (-CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-), 2-Phenyl-1,2-propylen (-CH₂-C(C₆H₅)(CH₃)-), 2-Phenyl-1,3-propylen (-CH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-), Diphenylenmethan (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diphenylenmethan, und 2,2-Diphenylenpropan (Diphenylendimethylmethan, -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-), wie 2,2', 3,3'- und 4,4'-Diiphenylendimethylmethan, und dergleichen.

20

Die Wiederholungseinheiten II entstehen bei der Umsetzung geeigneter Diisocyanate (O=C=N-B-N=C=O; U steht dann für NH), Dicarbonsäure(derivate), z.B. Dicarbonsäuren (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder Dicarbonsäurechloride (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl) (U steht dann für eine chemische Bindung), Dikohlensäure(derivate), z.B. Dikohlensäuren (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für Ci-C₄-Alkyl stehen; U steht dann für O), Diharnstoffe (NH₂-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-NH₂; U steht dann für NR¹⁶) oder Diurethane (RO-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-OR, worin R für Ci-C₄-Alkyl steht; U steht dann für NR¹⁶) mit Alkoholen/Diolen, Thiolen/Dithiolen oder Aminen/Diaminen (z.B. mit der Vorläuferverbindung I-H oder mit der Verbindung H-Z³-K-Z³-H; siehe unten).

25

30

Geeignete Diisocyanate sind alle nach dem Stand der Technik bekannten und nachfolgend beispielhaft genannten aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-alicyclischen, aromatischen und araliphatischen Diisocyanate. Zu nennen sind hier vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylen-diisocyanat, Tetramethylen-diisocyanat-Trimere, Hexamethylen-diisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat-Trimere, Isophorondiisocyanat-Trimer, 4,4'-Methylen-bis(cyclohexyl)diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für Ci-C₁₀-Alkyl steht, 1,4-

35

40

- Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat, ferner Diisocyanate, die NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität aufweisen, wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylen-diisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Iso-cyanatomethyl-1-methylcyclohexyl-isocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI), außerdem Diisocyanate, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Reaktanden an einer NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren lässt, beispielsweise Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein delokalisiertes π -Elektronensystem gekoppelt sind, z. B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylendiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat. Weiterhin können Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den oben genannten Diisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretidion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminooxadiazindion-Strukturen herstellen lassen.
- Bei der Dicarbonsäure bzw. deren Derivat kann es sich um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäuren bzw. Derivate davon handeln.

- Aliphatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecan- α,ω -disäure und Dodecan- α,ω -disäure. Außerdem gehören dazu auch ungesättigte aliphatische Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und Sorbinsäure. Aliphatische Dicarbonsäuredichloride sind beispielsweise Oxalsäuredichlorid, Malonsäuredichlorid, Bernsteinsäuredichlorid, Glutarsäuredichlorid, Adipinsäuredichlorid, Pimelinsäuredichlorid, Suberinsäuredichlorid, Azelainsäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid, Undecan- α,ω -disäuredichlorid und Dodecan- α,ω -disäuredichlorid.

- Cycloaliphatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise eis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, eis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure, eis- and trans-cyclopentan-1,4-dicarbonsäure und eis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäure.
- Cycloaliphatische Dicarbonsäuredichloride sind beispielsweise eis- und trans-Cyclohexan-1,2-dicarbonsäuredichlorid, eis- und trans-Cyclohexan-1,3-dicarbonsäuredichlorid, eis- and trans-cyclopentan-1,4-dicarbonsäuredichlorid und cis- und trans-Cyclopentan-1,3-dicarbonsäuredichlorid.

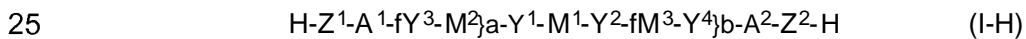
Aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Aromatische Dicarbonsäuredichloride sind beispielsweise Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid.

5 Geeignete Diharnstoffe sind beispielsweise Methyldiharnstoff, Ethylen-1,2-diharnstoff, Propylen-1,3-diharnstoff, Butylen-1,4-diharnstoff, Pentamethylen-1,5-diharnstoff und Hexamethylen-1,6-diharnstoff.

10 Geeignete Diurethane sind beispielsweise Dimethylester, Diethylester, Dipropylester und Dibutylester von Ethylen-1,2-dicarbaminsäure, Propylen-1,3-dicarbaminsäure, Butylen-1,4-dicarbaminsäure, Pentamethylen-1,5-dicarbaminsäure oder Hexamethylen-1,6-dicarbaminsäure.

15 Bevorzugt werden zur Erzeugung von Wiederholungseinheiten II Diisocyanate eingesetzt. Dementsprechend steht in der Wiederholungseinheit II U vorzugsweise für NH. Bezüglich geeigneter Diisocyanate wird auf die vorstehenden Ausführungen Bezug genommen. Speziell setzt man Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat ein, d.h. B steht speziell für -C₆H₄-CH₂-C₆H₄-. Dementsprechend handelt es sich bei der Wiederholungseinheit II speziell um -[C(O)-N H-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-NH-C(O)]_n-.

20 Die Erzeugung von Wiederholungseinheiten II erfolgt vorzugsweise unter Verwendung wenigstens eines Vorläufermoleküls der flüssigkristallinen Wiederholungseinheit I als Diol/Dithiol/Diamin. Bevorzugte Vorläufermoleküle sind solche der Formel I-H



worin die Variablen eine der oben angegebenen allgemeinen oder insbesondere eine der bevorzugten Bedeutungen haben.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform wird neben dem oben genannten Vorläufermolekül I-H ein weiteres Diol oder Diamin oder ein gemischter Amin/Alkohol eingesetzt.

Vorzugsweise weist das Diamin oder Diol oder der gemischte Amin/Alkohol folgende Formel NI-H auf:



Dementsprechend enthält das Elastomer vorzugsweise auch Wiederholungseinheiten der Formel (III)



worin

jedes Z^3 unabhängig für O oder NR^{17} steht;

K für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter

5 O, S, NR^V , CO und SO_2 , unterbrochen sein können;

R^{17} für Wasserstoff oder $Ci-C_4$ -Alkyl steht; und

R^V für Wasserstoff oder $Ci-C_4$ -Alkyl steht.

Vorzugsweise steht Z^3 für O. Dementsprechend werden zur Erzeugung solcher Wiederholungseinheiten vorzugsweise Diöle der Formel HO-K-OH eingesetzt.

Zweiwertige aliphatische Reste K sind solche, die keine cycloaliphatischen (= alicyclischen), aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile enthalten. Beispiele sind Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste. Die aliphatischen Reste können auch durch

15 eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V , CO und SO_2 , unterbrochene Alkylen-, Alkenylen- und Alkinylen-Reste sein. Die zweiwertigen aliphatischen Reste können auch über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^V , an die Gruppen Z^3 gebunden sein. R^V steht dabei für Wasserstoff oder $Ci-C_4$ -Alkyl, bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff.

Zweiwertige alicyclische Reste K können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei alicyclische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine aromatischen oder heterocyclischen Bestandteile. Die alicyclischen Reste können durch aliphatische Reste substituiert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die Gruppen Z^3 am alicyclischen

25 Rest befinden. Zwei alicyclische Reste können auch über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V , CO und SO_2 , aneinander gebunden sein. Auch können die alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^V , an die Gruppen Z^3 gebunden sein.

30 Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, $Ci-C_6$ -Alkyl, d-Ce-Alkoxy, d-Ce-Alkylcarbonyl, $Ci-C_6$ -Alkylcarbonyloxy, $Ci-C_6$ -Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, $Ci-C_4$ -Alkyl und $Ci-C_4$ -Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

35 Zweiwertige aliphatisch-alicyclische Reste K enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen alicyclischen Rest, wobei sich die zwei Bindungsstellen für die Gruppen Z^3 entweder beide an dem/den alicyclischen Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphatischen und die andere an einem alicyclische Rest befinden kann. Der wenigstens eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige

40

Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine aliphatische und der wenigstens eine alicyclische Rest können über eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Auch können zwei alicyclische Reste über
5 eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂, aneinander gebunden sein. Außerdem können die aliphatisch-
alicyclischen Reste über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^V, an die Gruppen Z³ gebunden sein. Jeder alicyclische Ring kann 1, 2, 3 o-
der 4 Substituenten tragen, die ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl,
10 Ci-C₆-Alkoxy, d-C₆-Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl,
Hydroxy, Nitro, CHO und CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, Ci-C₄-Alkyl und C1-C4-
Alkoxycarbonyl und insbesondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

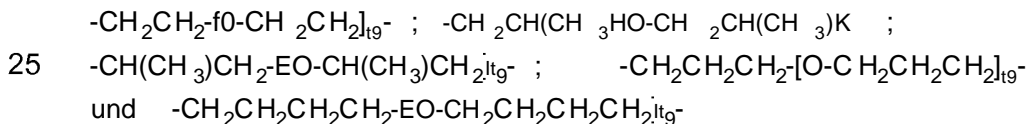
Zweiwertige aromatische Reste K können einen oder mehrere, z.B. einen oder zwei
15 aromatische Reste enthalten; sie enthalten jedoch keine alicyclischen oder heterocycli-
schen Bestandteile. Die aromatischen Reste können durch aliphatische Reste substitu-
iert sein, wobei sich aber beide Bindungsstellen für die Gruppen Z³ an dem/den aroma-
tischen Rest(en) befinden. Zwei aromatische Reste können auch über eine oder meh-
rere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂,
20 aneinander gebunden sein. Auch können die aromatischen Reste über eine Hetero-
atom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^V, an die Gruppen Z³ ge-
bunden sein. Jeder aromatische Ring kann 1, 2, 3 oder 4 Substituenten tragen, die
ausgewählt sind unter Fluor, Chlor, Brom, Ci-C₆-Alkyl, Ci-C₆-Alkoxy, C-i-C₆-
Alkylcarbonyl, Ci-C₆-Alkylcarbonyloxy, Ci-C₆-Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO und
25 CN, vorzugsweise unter Chlor, Brom, CrC₄-Alkyl und Ci-C₄-Alkoxycarbonyl und insbe-
sondere unter Methyl und Methoxycarbonyl.

Zweiwertige araliphatische Reste K enthalten sowohl wenigstens einen zweiwertigen
aliphatischen als auch wenigstens einen zweiwertigen aromatischen Rest, wobei sich
30 die zwei Bindungsstellen für die Gruppen Z³ entweder beide an dem/den aromatischen
Rest(en) oder beide an dem/den aliphatischen Rest(en) oder eine an einem aliphati-
schen und die andere an einem aromatischen Rest befinden kann. Der wenigstens
eine aliphatische Rest kann durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die
ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂, unterbrochen sein. Der wenigstens eine
35 aliphatische und der wenigstens eine aromatische Rest können über eine oder mehre-
re Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂,
aneinander gebunden sein. Auch können zwei aromatische Reste über eine oder meh-
rere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂,
aneinander gebunden sein. Außerdem können die araliphatischen Reste über eine
40 Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt ist unter O, S und NR^V, an die Gruppen Z³
gebunden sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist der zweiwertige aliphatische Rest K lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen, besonders bevorzugt lineares oder verzweigtes C₂-C₅-Alkylen und insbesondere lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen. Das lineare oder verzweigte Alkylen kann dabei durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein.

Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen sind 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,2-Butylen, 1,3-Butylen, 1,4-Butylen, 1,2-Methyl-1,2-ethylen, 1-Methyl-1,3-propylen, 2-Methyl-1,3-propylen, 1,2-Pentylen, 1,3-Pentylen, 1,4-Pentylen, 1,5-Pentylen, 2,3-Pentylen, 2,4-Pentylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 3-Methyl-1,3-butylen, 1,6-Hexylen, 1,7-Heptylen, 3,3-Dimethyl-1,5-pentylen, 1,8-Octylen, 1,9-Nonylen, 1,10-Decylen und weitere Strukturisomere davon. Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkylen sind neben den zuvor für C₂-C₁₀-Alkylen aufgeführten Beispielen Undecamethylen, Dodecamethylen, Tridecamethylen, Tetradecamethylen und Pentadecamethylen sowie deren Strukturisomere. Beispiele für lineares oder verzweigtes C₂-C₂₀-Alkylen sind neben den zuvor für C₂-C₁₀-Alkylen aufgeführten Beispielen Hexadecamethylen, Heptadecamethylen, Octadecamethylen, Nonadecamethylen und Docosamethylen sowie deren Strukturisomere.

Beispiele für lineares oder verzweigtes Alkylen, das durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen ist, sind Brückenglieder der folgenden Formeln:



worin t₉ jeweils unabhängig für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen alicyclischen Reste K ausgewählt unter C₃-C₈-Cycloalkylen, das 1, 2, 3 oder 4 Ci-C₄-Alkylreste tragen kann.

Beispiele hierfür sind Cyclopropylen, wie 1,2-Cyclopropylen, 1-Methylcyclopropylen, wie 1-Methyl-1,2-Cyclopropylen oder 1-Methyl-2,3-cyclopropylen, Cyclobutylen, wie 1,2- oder 1,3-Cyclobutylen, 1-Methylcyclobutylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclobutylen, 1-Methyl-1,3-cyclobutylen, 1-Methyl-2,3-cyclobutylen oder 1-Methyl-2,4-cyclobutylen, Cyclopentylen, wie 1,2-Cyclopentylen oder 1,3-Cyclopentylen, 1-Methylcyclopentylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclopentylen, 1-Methyl-1,3-cyclopentylen, 1-Methyl-1,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,3-cyclopentylen, 1-Methyl-2,4-cyclopentylen, 1-Methyl-2,5-cyclopentylen oder 1-Methyl-3,4-cyclopentylen, Cyclohexylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexylen, 1-Methylcyclohexylen, wie 1-Methyl-1,2-cyclohexylen, 1-Methyl-1,3-cyclohexylen, 1-

Methyl-1,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,3-cyclohexylen, 1-Methyl-2,4-cyclohexylen, 1-Methyl-2,5-cyclohexylen, 1-Methyl-2,6-cyclohexylen, 1-Methyl-3,4-cyclohexylen und 1-Methyl-3,5-cyclohexylen, Cycloheptylen, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cycloheptylen, und Cyclooctylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Cyclooctylen. Die CO-Gruppen können cis- oder trans-ständig zueinander stehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aliphatisch-alicyclischen Reste K ausgewählt unter C5-C8-Cycloalkylen-Ci-C4-alkylen, Cs-C8-Cycloalkylen-d-C₄-alkylen-C₅-Cs-cycloalkylen und Ci-C4-Alkylen-C5-C8-cycloalkylen-Ci-C4-alkylen, wobei die Cycloalkylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C4-Alkylreste tragen können.

Beispiele hierfür sind Dicyclohexdiylmethan, wie 4,4'-Dicyclohexdiylmethan, 3,3'-Dicyclohexdiylmethan oder 2,2'-Dicyclohexdiylmethan, Isophorondiyl, Bis(methylen)cyclohexan, wie 1,2-Bis(methylen)cyclohexan, 1,3-Bis(methylen)cyclohexan oder 1,4-Bis(methylen)cyclohexan, und dergleichen. Die am alicyclischen Rest gebundenen Gruppen können jede beliebige relative Position (cis/trans) zueinander einnehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen aromatischen Reste K ausgewählt unter Phenylen, Biphenylen, Naphthylen, Phenylen-sulfon-phenylen und Phenylen-carbonyl-phenylen, wobei die Phenylen- und Naphthylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C4-Alkylreste tragen können.

Beispiele hierfür sind Phenylen, wie o-, m- und p-Phenylen, Toluylen, wie o-, m- und p-Toluylen, Xylylendiamin, Naphthylen, wie 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8-, 2,3-, 2,6- und 2,7-Naphthylen, Diphenylsulfon, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Diiphenylsulfon, und Benzophenondiyl, wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Benzophenondiyl.

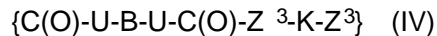
In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zweiwertigen araliphatischen Reste K ausgewählt unter Phenyl-Ci-C4-alkylen, Phenylen-Ci-C4-alkylen und Phenylen-d-C₄-alkylen-phenylen, wobei die Phenylenreste 1, 2, 3 oder 4 Ci-C4-Alkylreste tragen können.

Beispiele hierfür sind Phenylmethylen (CH(CeHs)), Phenylenmethylen (-CH₂-C₆H₄-), 1-Phenyl-1,2-ethylen (-CH(C₆H₅)CH₂-), 1-Phenyl-1,2-propylen (-CH(C₆H₅)CH(CH₃)-), 1-Phenyl-1,3-propylen (-CH(C₆H₅)-CH₂-CH₂-), 2-Phenyl-1,2-propylen (-CH₂-C(C₆H₅)(CH₃)-), 2-Phenyl-1,3-propylen (-CH₂-CH(C₆H₅)-CH₂-), Diphenylenmethan (-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-), wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Diphenylenmethan, und 2,2-Diphenylenpropan (Diphenyldimethylmethan, -C₆H₄-C(CH₃)₂-C₆H₄-), wie 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Diiphenyldimethylmethan, und dergleichen.

40

Bevorzugt steht K für einen zweiwertigen aliphatischen Rest, besonders bevorzugt für lineares oder verzweigtes C2-C8-Alkylen und insbesondere für lineares C2-C6-Alkylen, wie 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 1,5-Pentylen und 1,6-Hexylen.

- 5 In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer Wiederholungseinheiten der Formel (IV)



- 10 worin U, B, Z³ und K eine der oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen haben.

- 15 Diese werden erzeugt, indem man die oben beschriebenen Diisocyanate, Dicarbonsäure(derivate), Dikohlensäure(derivate), Diharnstoffe oder Diurethane mit einer Vorläuferverbindung I-H und gleichzeitig mit einer Verbindung der Formel H-Z³-K-Z³-H umsetzt. Dabei wird die Carbonylverbindung (d.h. das Diisocyanat, Dicarbonsäure(derivat) etc.) wenigstens äquimolar, vorzugsweise in molarem Überschuss, bezogen auf die Vorläuferverbindung I-H, eingesetzt.

- 20 Alternativ werden Elastomere, die Wiederholungseinheiten der Formel IV enthalten, erzeugt, indem man die Carbonylverbindung (d.h. das Diisocyanat, Dicarbonsäure(derivat) etc.) zunächst mit der Vorläuferverbindung I-H umsetzt. Dabei erfolgt die Umsetzung vorzugsweise unter solchen Bedingungen, dass die Carbonylverbindung die Termini der Polymerkette bildet. Das lässt sich beispielsweise dadurch erreichen,
 25 dass man die Carbonylverbindung in molarem Überschuss, bezogen auf die Verbindung I-H, einsetzt. Anschließend wird das erhaltene Produkt mit der Verbindung H-Z³-K-Z³-H umgesetzt, wobei die noch nicht umgesetzten Isocyanat-/Carbonsäure(derivat)-/Kohlensäure(derivat)-/Harnstoff-/Urethangruppen reagieren.

- 30 Das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer ist vorzugsweise durch Umsetzung wenigstens eines Vorläufermoleküls I-H mit wenigstens einem Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O), wenigstens einer Dicarbonsäure bzw. wenigstens einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dicarbonsäure (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dicarbonsäurechlorid (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl), wenigstens einer Dikohlensäure bzw. wenigstens
 35 einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dikohlensäure (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für CrC₄-Alkyl stehen), wenigstens einem Diharnstoff (NH₂-C(O)-N^{R16}-B-N^{R16}-C(O)-NH₂) und/oder wenigstens einem Diurethan (RO-C(O)-N^{R16}-B-N^{R16}-C(O)-OR, worin R für CrC₄-Alkyl steht) und gegebenenfalls mit wenigstens einem Diol oder
 40 Diamin oder gemischten Amin/Alkohol H-Z³-K-Z³-H erhältlich. Bezüglich geeigneter

und bevorzugter Bedeutungen der Variablen im Vorläufermolekül I-H, B, Z³ und K wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

5 Bevorzugt ist das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer durch Umsetzung wenigstens eines Vorläufermoleküls I-H mit wenigstens einem Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O), wenigstens einer Dicarbonsäure bzw. wenigstens einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dicarbonsäure (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dicarbonsäurechlorid (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl), wenigstens einer Dikohlensäure bzw. wenigstens einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dikohlensäure (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für CrC₄-Alkyl stehen), wenigstens einem Diharnstoff (NH₂-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-NH₂) und/oder wenigstens einem Diurethan (RO-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-OR, worin R für CrC₄-Alkyl steht) und mit wenigstens einem Diol oder Diamin oder gemischten Amin/Alkohol H-Z³-K-Z³-H erhältlich. Bezüglich geeigneter und bevorzugter
10
15 Bedeutungen der Variablen im Vorläufermolekül I-H, B, Z³ und K wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer durch Umsetzung wenigstens eines Vorläufermoleküls I-H, in welchem Z¹ und Z² für O stehen, mit
20 wenigstens einem Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O) und mit wenigstens einem HO-K-OH erhältlich. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Bedeutungen der Variablen im Vorläufermolekül I-H, B und K wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

25 Die Umsetzung erfolgt dabei gemäß üblichen Verfahren für solche Kondensationsreaktionen. So wird beispielsweise die wenigstens eine Vorläuferverbindung I-H mit dem wenigstens einen Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O), der wenigstens einen Dicarbonsäure bzw. dem wenigstens einen Derivat davon, z.B. mit wenigstens einer Dicarbonsäure (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder mit wenigstens einem Dicarbonsäurechlorid (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl), mit der wenigstens einen Dikohlensäure bzw. mit dem wenigstens einen Derivat davon, z.B. mit wenigstens einer Dikohlensäure (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder mit wenigstens einem Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für Ci-C₄-Alkyl stehen), mit dem wenigstens einen Diharnstoff (NH₂-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-NH₂ oder mit dem wenigstens einen Diurethan (RO-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-OR, worin R für Ci-C₄-Alkyl steht) und gegebenenfalls mit dem wenigstens
30
35 einen Diol oder Diamin oder gemischten Amin/Alkohol H-Z³-K-Z³-H bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 30 °C bis zum Siedepunkt des Reaktionsgemischs, z.B. in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 250 °C oder von 40 °C bis 150 °C, meist in einem geeigneten Lösungsmittel, umgesetzt.

40

Die Umsetzung erfolgt häufig in Gegenwart eines geeigneten Katalysators. Geeignete Katalysatoren hängen von den jeweiligen Reaktionspartnern ab. So sind für die Umsetzung von Dicarbonsäurederivaten, Dikohlensäurederivaten, Diharnstoffen und Diurethanen beispielsweise Basen geeignete Katalysatoren, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, Alkali- und Erdalkalimetallhydrogencarbonate, z.B. Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Calciumhydrogencarbonat oder Magnesiumhydrogencarbonat, Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, z.B. Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Calciumcarbonat oder Magnesiumcarbonat, basische, nichtnucleophile Amine, wie DBU (Diazabicycloundecen), DBN (Diazabicyclononen), DABCO (Diazabicyclooctan), stickstoffhaltige Heterocyclen, wie Imidazol, 1- und 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, Pyridin, Lutidin und dergleichen. Geeignete Katalysatoren sind des Weiteren Aluminium-, Zinn-, Zink-, Titan-, Zirkon- und Wismuth-organische Verbindungen, wie Titanatetrabutylat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinn-dilaurat, Zinn-dioctoat, Zirkonacetylacetonat und Gemische davon.

Verwendet man Dicarbonsäuren oder Dikohlensäuren, sind Basen keine geeigneten Katalysatoren; hier bieten sich Brönstedtsäuren oder Lewisäuren als Katalysatoren an. Geeignete Brönsted-Säuren sind sowohl anorganische Säuren, wie beispielsweise Mineralsäuren, z.B. Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Amidosulfonsäure, aber auch Ammoniumsalze, wie Ammoniumfluorid, Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid oder Ammoniumsulfat, oder organische Säuren, wie Methansulfonsäure, Essigsäure, Trifluoressigsäure und p-Toluolsulfonsäure. Geeignete Brönstedtsäuren sind auch die Ammoniumsalze von organischen Aminen, wie Ethylamin, Diethylamin, Propylamin, Dipropylamin, Butylamin, Dibutylamin, Anilin, Benzylamin oder Melamin, und auch die Ammoniumsalze von Harnstoff. Geeignete Lewis-Säuren sind alle Metall- oder Halbmetall-Halogenide, in denen das Metall oder Halbmetall einer Elektronenpaarlücke besitzt. Beispiele hierfür sind BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , Ethylaluminiumdichlorid, Diethylaluminiumchlorid, TiF_4 , TiCl_4 , TiBr_4 , VCl_5 , FeF_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnF_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , Cu(I)F , Cu(I)Cl , Cu(I)Br , Cu(II)F_2 , Cu(II)Cl_2 , Cu(II)Br_2 , Sb(III)F_3 , Sb(V)F_5 , Sb(III)Cl_3 , Sb(V)Cl_5 , Nb(V)Cl_5 , Sn(II)F_2 , Sn(II)Cl_2 , Sn(II)Br_2 , Sn(IV)F_4 , Sn(IV)Cl_4 und Sn(IV)Br_4 .

Die Umsetzung mit Dicarbonsäuren oder Dikohlensäuren kann auch in Gegenwart von Kopplungsreagenzien (Aktivatoren), wie Carbodiimiden, wie DCC (Dicyclohexylcarbodiimid) und DCI (Diisopropylcarbodiimid), Benzotriazolderivaten, wie HBTU ((O-Benzotriazol-1-yl)-N,N',N'-Tetramethyluroniumhexafluorophosphat) und HCTU (1H-Benzotriazolium-1-[bis(dimethylamino)methylen]-5-chlor-tetrafluoroborat) und Phosphonium-Aktivatoren, wie BOP ((Benzotriazol-1-yloxy)-tris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat), Py-BOP ((Benzotriazol-1-yloxy)-tripyrrolidinphos-

phoniumhexafluorophosphat) und Py-BrOP (Bromtripyrrolidinphosphoniumhexafluorophosphat) durchgeführt werden.

Die Umsetzung mit Diisocyanaten ($O=C=N-B-N=C=O$) erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Katalysatoren wie sie für die Herstellung von Polyurethanen üblich sind. Hierzu gehören zum einen organische Basen, vor allem Amine und insbesondere tertiäre aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Amine und Alkanolamine, sowie stickstoffhaltige Heterocyclen. Geeignete Basen sind beispielsweise N,N-Dimethylbenzylamin, 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, Tetramethylethandiamin, Tetramethylpropandiamin, Tetramethylhexandiamin, Triethylendiamin, Pentamethyldiethylentriamin, Tris(3-dimethylamino)-propylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Dimethylethanolamin, N,N-Dimethylaminoethyl-N'-methylaminoethanol, Dimethyl 2-(2-aminoethoxy)ethanol, Bis(dimethylamino)-2-propanol, Bis(dimethylaminopropyl)amino-2-propanol, Dimethylaminopropyldipropanolamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, N,N-Dimethylpiperazin, 1-Dimethylaminoethyl-4-methylpiperazin, Dimorpholinodiethylether, 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undecen (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), Diazabicyclooctan (DABCO), 1,3,5-Tris(3-dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin, Tetramethylimino-bispropylamin, N-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, N-(2-Hydroxypropyl)imidazol, N-(2-Hydroxyethyl)imidazol und N-(3-Aminopropyl)imidazol, und dergleichen.

Ein anderer geeigneter Katalysatortyp sind organische Zinnverbindungen, wie Dibutylzinn-dilaurat, Zinn(II)carboxylat, Zin(II)acetat und Zinn(II)ethylhexanoat.

Die genannten Katalysatoren (Basen und Zinnverbindungen) sind kommerziell erhältlich, beispielsweise als Addocat®-Marken der Rhein Chemie oder als PC CAT®-Marken von Nitroil.

Die Umsetzung erfolgt in der Regel in einem geeigneten Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind inert, d.h. sie stören nicht die Umsetzung der Reaktanden und verändern sich auch nicht selbst unter den gegebenen Reaktionsbedingungen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, die Xylole, Nitrobenzol, Chlorbenzol und die Dichlorbenzole, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Chloralkane, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorethan, Dichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan, aliphatische Ketone, wie Aceton und Ethylmethylketon, cycloaliphatische Ketone, wie Cyclohexanon, offenkettige Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methylisobutylether und Methyl-tert-butylether, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran und Dioxan, aliphatische Ester, wie Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Methylpropionat und Ethylpropionat, Ci-C4-Alkoxy-Ci-C4-alkylester, wie 1-Methoxyprop-2-ylacetat, Carbonsäureamide, wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid, Nitrile,

wie Acetonitril und Propionitril, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und N,N'-Dimethylpropylenharnstoff (DMPU). Geeignet sind auch Gemische der vorgenannten Lösungsmittel, insbesondere Gemisch aus eher polaren mit eher unpolaren Lösungsmitteln, geeignet, beispielsweise Gemische aus einem der genannten
5 aromatischen Lösungsmittel, insbesondere Toluol, mit Methylenchlorid, einem der genannten Ketone, einem der cyclischen Ether, einem der genannten Ester oder vorzugsweise einem der genannten Amide, insbesondere Dimethylacetamid.

Die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung entsprechen üblichen Bedingungen für die Herstellung von Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycarbonaten, Polyestern oder gemischten Polymeren.
10

So wird die Reaktion vorzugsweise in einem im Wesentlichen wasserfreien Medium durchgeführt. "Im Wesentlichen wasserfrei" bedeutet, dass das Lösungsmittel höchstens 2 Gew.-%, bevorzugt höchstens 1 Gew.-% und insbesondere höchstens 0,5 Gew.-% Wasser, bezogen auf sein Gesamtgewicht, enthält. Außerdem wird die Reaktion vorzugsweise unter einer Inertgasatmosphäre, beispielsweise in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, durchgeführt.
15

Wenn neben dem oben genannten Vorläufermolekül I-H ein weiteres Diol oder Diamin oder gemischter Amin/Alkohol eingesetzt wird ($H-Z^3-K-Z^3-H$, worin jedes Z^3 unabhängig für O oder NR^{17} steht, worin R^{17} für Wasserstoff oder $Ci-C_4-Alkyl$, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff steht), was die Vorgehensweise der Wahl ist, wird dieses vorzugsweise dem Reaktionsgemisch als letzte Komponente zugeführt.
20
25

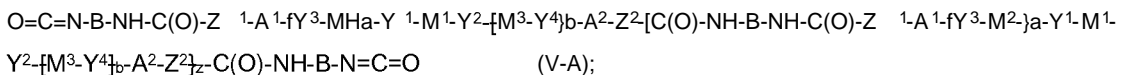
Die Vorläuferverbindung I-H, die Dicarboxylverbindung (d.h. das Diisocyanat oder die Dicarbonsäure etc.) und die Verbindung $H-Z^3-K-Z^3-H$ werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, dass ein Molverhältnis aller Gruppen Z^1-H , Z^2-H und Z^3-H , die in den Verbindungen I-H und $H-Z^3-K-Z^3-H$ enthalten sind, zu allen mit diesen Gruppen Z^1-H , Z^2-H und Z^3-H reaktiven Gruppen der Dicarboxylverbindungen (d.h. zu allen Isocyanatgruppen des Diisocyanats, allen Carbonsäuregruppen der Dicarbonsäure, allen Carbonsäurederivatgruppen des Dicarbonsäurederivats etc.) von etwa 1:1 resultiert, z.B. von 1,2:1 bis 1:1,2 oder 1,1:1 bis 1:1,1.
30
35

Vorzugsweise werden Verbindung I-H und die Dicarboxylverbindung (d.h. das Diisocyanat oder die Dicarbonsäure etc.) in einem Molverhältnis von 1:2 bis 1:50, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:25 und insbesondere 1:3 bis 1:15 eingesetzt; die Verbindung $H-Z^3-K-Z^3-H$ wird dabei vorzugsweise in einer Menge eingesetzt, dass das oben beschriebene etwa äquimolare Verhältnis aller Gruppen Z^1-H , Z^2-H und Z^3-H zu allen damit reaktiven Gruppen der Dicarboxylverbindung resultiert. Damit werden die Verbindung
40

H-Z³-K-Z³-H und die Dicarbonylverbindung in einem Molverhältnis von vorzugsweise 1:2 bis 49:50, besonders bevorzugt 2:3 bis 24:25 und insbesondere 2:3 bis 14:15 eingesetzt.

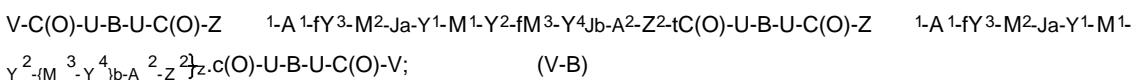
5 Nach vollendeter Polymerisation wird das Reaktionsprodukt gemäß üblichen Verfahren aufgearbeitet und/oder gereinigt, beispielsweise durch Desaktivieren oder Entfernen des Katalysators (vor allem eines Metall-haltigen Katalysators) und/oder durch Entfernen von Lösungsmittel und nicht umgesetzten Edukten und durch Ausfällen der Polymere aus geeigneten Fällungsmitteln. Beispielsweise kann das Reaktionsgemisch mit
 10 einer protischen Verbindung, wie Wasser, einem Ci-C4-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, sec-Butanol, Isobutanol oder tert-Butanol, oder einem Diol, wie Ethylenglykol, behandelt werden, um den Katalysator oder auch nicht umgesetzte Edukte, wie Diisocyanate oder Carbonsäurechloride, zu hydrolysieren und damit zu desaktivieren und vom präzipitierten Polymer abzutrennen. Das Reaktionsgemisch
 15 kann dann gewünschtenfalls weiteren Reinigungsschritten, wie Extraktion, unterzogen werden. In der Regel ist jedoch der Reinheitsgrad der erhaltenen Polykondensate ausreichend, so dass keine weitere Aufreinigung erfolgen muss und das Produkt seinem weiteren Einsatzzweck direkt zugeführt werden kann.

20 Alternativ ist das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer vorzugsweise durch Umsetzung wenigstens einer Verbindung H-Z³-K-Z³-H mit einem Oligomer aus wenigstens einem Vorläufermolekül I-H mit wenigstens einem Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O), wenigstens einer Dicarbonsäure bzw. wenigstens einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dicarbonsäure (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dicarbonsäurechlorid (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl), wenigstens einer Dikohlensäure bzw. wenigstens einem Derivat davon, z.B. wenigstens einer Dikohlensäure (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder wenigstens einem Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für CrC₄-Alkyl stehen), wenigstens einem Diharnstoff (NH₂-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-NH₂) und/oder wenigstens einem Diurethan (RO-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-OR, worin R für CrC₄-Alkyl steht) erhältlich. Ein solches Oligomer hat beispielsweise folgende Struktur V-A oder V-B:



35

oder



40

worin

U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², a und b eine der vorstehend angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen haben,

z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5, z.B. 0, 1, 2 oder 3, steht und

V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht; worin
 R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und
 R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht.

10 Die Herstellung des Oligomers V-A bzw. V-B, und auch seine nachfolgende Umsetzung mit der Verbindung H-Z³-K-Z³-H erfolgt unter Reaktionsbedingungen wie sie für die Umsetzung der Vorläuferverbindung I-H mit dem Diisocyanat, der Dicarbonsäure / dem Dicarbonsäurederivat, der Dikohlensäure / dem Dikohlensäurederivat, dem Diharnstoff bzw. dem Diurethan und gegebenenfalls der weiteren Verbindung H-Z³-K-Z³-H (NI-H) oben beschrieben worden sind (jedoch selbstverständlich ohne den Einsatz

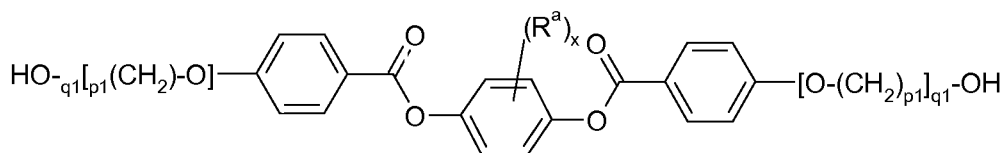
15 der Verbindung H-Z³-K-Z³-H).

Bevorzugt setzt man in die Umsetzung wenigstens ein Diisocyanat (O=C=N-B-N=C=O) ein. Als Reaktionspartner setzt man vorzugsweise wenigstens ein Diol der Formel I-H ein, worin Z¹ und Z² für O stehen. Auch als optionalen weiteren Reaktionspartner setzt man vorzugsweise ein Diol, bevorzugt ein Diol der Formel H-Z³-K-Z³-H, worin Z³ für O steht, ein. Insgesamt handelt es sich folglich bei dem erhaltenen thermoplastischen Elastomer um ein segmentiertes Polyurethan.

25 Vorzugsweise setzt man eine Verbindung H-Z³-K-Z³-H ein. Dabei steht Z³ vorzugsweise für O. Entsprechend enthält das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer Wiederholungseinheiten der Formel III sowie der Formel IV.

In einer besonderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäß eingesetzte Elastomer erhältlich durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

- (i.1) Umsetzung der folgenden Komponenten
- A.a) wenigstens ein Mesogendiol der Formel A.a.1



A.a.1

35 worin
 q¹ für 0 oder 1 steht;

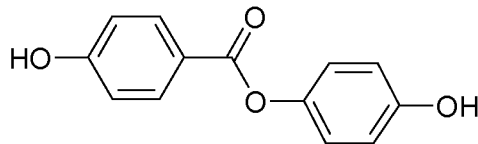
p^1 für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 2 bis 12 steht;

x für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 steht; und

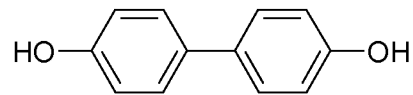
R^a für Ci-C4-Alkyl und speziell für Methyl steht;

5

- A.b) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Mesogendiol der Formel A.b.1 oder A.b.2:



A.b.1

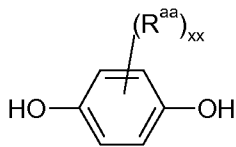


A.b.2

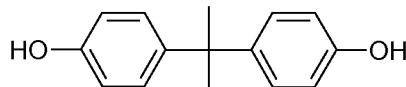
10

oder ein Gemisch davon

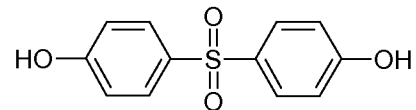
- A.c) gegebenenfalls wenigstens ein Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln A.c.1, A.c.2, A.c.3, A.c.4, A.c.5:



A.c.1

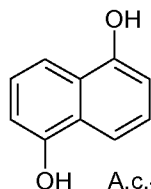


A.c.2

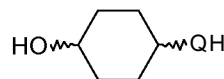


A.c.3

15



A.c.4



A.c.5

20

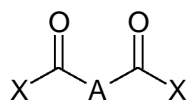
und Gemischen davon, worin

R^{aa} ausgewählt ist unter Ci-C₄-Alkyl und CrC₄-AlkOxy und speziell für Methyl, tert-Butyl oder Methoxy steht; und

xx für 0 oder 1 steht;

25

- A.d) wenigstens einem Dicarbonsäurederivat der Formel A.d.1 :

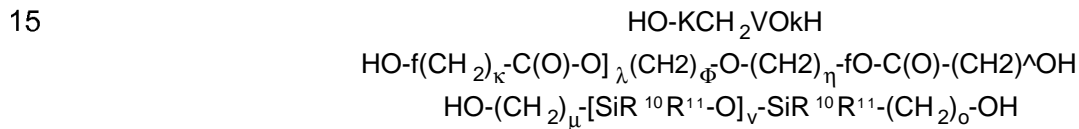


A.d.1

worin

A ausgewählt ist unter $(CR^{\alpha}R^{\beta})_{\alpha}$; $fO-(CH_2)_{\beta}^{\gamma}$ -O- und Phenylen, vorzugsweise 1,3- oder 1,4-Phenylen und insbesondere 1,3-Phenylen, worin R^{α} und R^{β} unabhängig voneinander für H, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen; α für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 15 und insbesondere für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht; β für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; und γ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 und speziell für 2 steht; und X für eine Abgangsgruppe und insbesondere für Cl steht; und

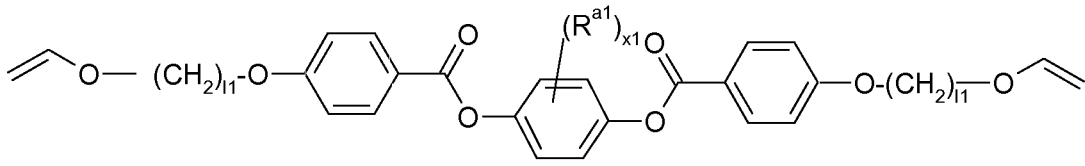
- A.e) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der folgenden Formeln:



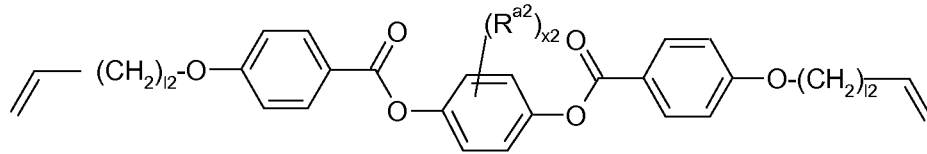
und Gemischen davon, worin R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für CrC₄-Alkyl oder Aryl, vorzugsweise für Ci-C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl stehen; δ für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; ϵ für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht; ϕ und η unabhängig voneinander für eine Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, insbesondere für 2, 3 oder 4 und speziell für 2 stehen; jedes K unabhängig für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht; jedes λ unabhängig für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 1 bis 4 steht; μ und o unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 stehen; und v für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 steht; oder

(i.2) Umsetzung der folgenden Komponenten

- B.a) wenigstens ein Mesogendiolefin der Formel B.a.1 oder B.a.2



B.a.1

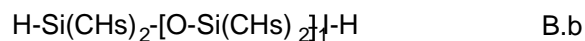


B.a.2

- 5 oder ein Gemisch verschiedener Mesogendiolefine;
 worin
 x^1 und x^2 unabhängig voneinander für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 stehen;
 jedes l^1 unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 10 und vorzugsweise für
 10 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;
 jedes l^2 unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für 1,
 2, 3, 4, 5 oder 6 und insbesondere für 1, 2 oder 3 steht; und
 R^{a1} und R^{a2} unabhängig voneinander für Ci-C₄-Alkyl und speziell für Methyl
 oder tert-Butyl stehen;

15

- B.b) wenigstens ein Sil(ox)an der Formel B.b



20

- worin
 i^1 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise für eine ganze
 Zahl von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 15 steht; und

25

- B.c) wenigstens ein olefinisch ungesättigter Alkohol der Formel



worin

30

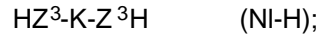
- f für 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 1 oder 2 und speziell für 1 steht;
 und
 g^1 für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 steht;

und

(ii) Umsetzung des in Schritt (i.1) oder (i.2) erhaltenen Produkts mit wenigstens einem Diisocyanat $O=C=N-B-N=C=O$ und vorzugsweise außerdem mit wenigstens einer Verbindung $HI-H$

5

(iii)



worin B , Z^3 und K eine der vorstehend angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutung haben.

10

Bezüglich bevorzugter Bedeutungen der Variablen und bevorzugter Ausführungsformen der einzelnen Verfahrensschritte wird auf die vorstehenden Ausführungen, insbesondere auf die Ausführungen zu den Verfahren A und B, verwiesen.

15

Das erfindungsgemäße textile Flächengebilde ist durch Verarbeitung der oben beschriebenen Elastomere zu Fasern und durch geeignetes Verarbeiten dieser Fasern zu einem textilen Flächengebilde bzw. durch geeignetes Einbringen dieser Fasern in ein textiles Flächengebilde erhältlich.

20

Die Verarbeitung der Fasern zu Textilien kann gemäß üblichen Verfahren erfolgen. Übliche Verfahren sind beispielsweise Weben, Wirken, Stricken, Häkeln, Knüpfen, Filzen, Kleben und dergleichen.

25

In einer Ausführungsform ist das erfindungsgemäße textile Flächengebilde durch Weben von erfindungsgemäßen Fasern oder bevorzugt durch übliche Verfahren zur Herstellung von Abstandsgewirken erhältlich.

30

Das erfindungsgemäße textile Flächengebilde kann ausschließlich aus erfindungsgemäßen Fasern aus den o.g. Elastomeren aufgebaut sein. Insbesondere im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde in der Bekleidungsindustrie ist es jedoch bevorzugt, diese Fasern gemeinsam mit weiteren, für Bekleidungsstücke üblichen Fasern zu verwenden. Auch für andere Verwendungen des erfindungsgemäßen Textils ist es bevorzugt, die erfindungsgemäßen Fasern gemeinsam mit weiteren, davon verschiedenen Fasern zu verwenden.

35

Von den erfindungsgemäßen Fasern verschiedene Fasern sind beispielsweise Naturfasern, z.B. Fasern aus Baumwolle, Hanf, Jute, Leinen, Ramie, Sisal, Kokos, Seide oder Tierhaaren, wie Schafswolle, Alpaka, Angora, Kaschmir, Kamelhaar, Mohair, Ziegenhaar, Rinderhaar oder Rosshaar; oder Kunstfasern, z.B. cellulosische Fasern, wie Viskose, Modal, Acetat oder Triacetat, oder Fasern aus synthetischen Polymeren, wie

40

Polyester, Polyamid, Aramid, Polyacrylnitril, Polytetrafluorethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyurethan und dergleichen. Welche Faser für eine Kombination mit der erfindungsgemäßen Faser geeignet ist, ergibt sich aus dem jeweiligen Anwendungszweck.

5

Das textile Flächengebilde kann beispielsweise in Form eines Laminats aufgebaut sein. Ein solches Laminat enthält dabei vorzugsweise wenigstens drei Schichten, wobei vorzugsweise wenigstens eine Schicht die erfindungsgemäßen Fasern umfasst. Bevorzugt ist diese Schicht eine innere Schicht. Diese wenigstens eine Schicht, die die erfindungsgemäßen Fasern umfasst, kann die Fasern in gewebter, gewirkter, gestrickter, gehäkelter, geknüpfter, gefilterter, miteinander verklebter oder auf eine andere Art und Weise miteinander verbundener Form enthalten. Insbesondere wenn die wenigstens eine Schicht, die die erfindungsgemäßen Fasern umfasst, eine innere Schicht ist, kann sie die erfindungsgemäßen Fasern aber auch in miteinander nicht verbundener Form, beispielsweise als Füllung zwischen zwei umgebenden Schichten oder in Form von Fasern, die nur mit einer oder mit beiden umgebenden Schichten, aber nicht untereinander verbunden sind, enthalten.

Bevorzugt ist das textile Flächengebilde als Abstandsgewirke aufgebaut. Dabei handelt es sich um eine speziell Laminatform, bei der zwei gewirkte Flächen (Decktextilien) die äußeren Schichten bilden und dazwischen Polfäden als Abstandshalter enthalten. Im Fall der erfindungsgemäßen Textilien handelt es sich bei den Polfäden zumindest teilweise um erfindungsgemäße Fasern, die aus den erfindungsgemäßen Elastomeren erhalten werden. Die Polfäden können an einer oder an beide Deckschichten befestigt sein. Die Herstellung kann gemäß üblicher Verfahren zur Herstellung von Abstandsgewirken erfolgen, z.B. den gemäß in Technische Textilien, Edition Textil, Deutscher Fachverlag, Herausgeberin: Petra Knecht, S. 353 ff beschriebenen Verfahren, beispielsweise mit einer doppelbarrigen Raschelmaschine.

Das erfindungsgemäße Textil kann in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen eine Anpassung der thermisch isolierenden Wirkung von Textilien an die Umgebungstemperatur von Vorteil ist. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Textil in der Bekleidungsindustrie oder zum Aufbau von Zelten eingesetzt. Beim Einsatz als Bekleidungstextil ist es sowohl für Freizeitkleidung, z.B. in Form von Hosen, Jacken, Pullovern, Overalls, Mützen, Schals, Handschuhe und dergleichen, als auch für Berufskleidung, z.B. für Feuerwehr, Stahlarbeiter, Köche, Bäcker, Bauarbeiter, Arbeiter in Kühlhallen und dergleichen, geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind folglich auch Bekleidungsstücke, die aus den erfindungsgemäßen Fasern bzw. aus den erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde aufgebaut sind. Anders ausgedrückt ist Gegenstand der Erfindung auch ein Be-

kleidungsstück mit reversiblen Formgedächtnis, umfassend wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten gemäß obiger Definition.

Die erfindungsgemäßen Fasern sind durch Verspinnen des erfindungsgemäß verwendeten Elastomers erhältlich.

Geeignete Spinnverfahren sind alle für synthetische Fasern bekannten Verfahren. Hierzu gehören das Trockenspinnverfahren, das Nassspinnverfahren, (beide Lösungsspinnverfahren), das Gelspinnverfahren (eine Spezialform des Lösungsspinnens), das Dispersionsspinnverfahren, das Schmelzspinnverfahren und das Elektrospinnverfahren.

Beim Trockenspinnverfahren wird die gelöste Spinnmasse in warmer Luft ausgesponnen. Dadurch entweicht das Lösungsmittel und die Faser wird hart. Danach verstreckt man die Faser und wickelt sie auf.

Beim Nassspinnverfahren werden die Polymere gelöst und mit Spinnpumpen durch Spinndüsen in einem Fällbad ausgesponnen. Das Fällbad enthält eine Flüssigkeit, in der die betreffenden Polymere im Wesentlichen unlöslich sind, wodurch die Polymere zu festen Fasern präzipitieren. Danach werden die Fasern über eine Abzugsvorrichtung verstreckt und aufgewickelt.

Beim Schmelzspinnverfahren werden die Polymere eingeschmolzen, und die Schmelze wird durch eine Spinnpumpe und Spinndüsen in kühler Zugluft zu Fasern ausgesponnen.

Unter Elektrospinnen versteht man die Herstellung von meist sehr dünnen Fasern aus Polymerlösungen durch die Behandlung in einem elektrischen Feld. Hierbei wird die Polymerlösung an einer Elektrode dosiert und durch das elektrische Feld von der Elektrode abgezogen und beschleunigt. Dabei wird die Polymerlösung in einem komplexen Prozess in kleine und kleinste Fasern und Gespinste aufgespalten, die sich schließlich auf der Gegenelektrode als eine Art Vlies ablagern.

Bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Fasern durch ein Lösungsspinnverfahren erhältlich.

Damit die erfindungsgemäßen Fasern die gewünschte Wirkung im Textil entfalten können, müssen sie, wie bereits ausgeführt, eine fixierte Vorzugsorientierung der flüssigkristallinen Segmente aufweisen. Diese wird durch eine Zug- oder Scherbeanspruchung der zugrundeliegenden Elastomere oder durch Anlegen elektrischer oder magnetischer Felder erreicht. So bilden sich durch Scherung und/oder Verstreckung wäh-

rend des Verspinnens des erfindungsgemäßen Elastomers zu Fasern flüssigkristalline Monodomänen aus, die dann durch Kristallisation oder Erstarrung der Hartsegment-Domänen beim Abkühlen der Schmelze (beim Schmelzspinnverfahren) bzw. Entfernen des Lösungsmittels (beim Trocken-/Nassspinnverfahren) fixiert werden.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Fasern, umfassend folgende Schritte:

(I.)

(I.a) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

10

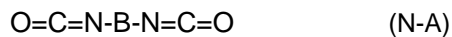
(a.1) wenigstens eine Verbindung der Formel I-H



15

(a.2)

(a.2.1) wenigstens eine Verbindung der Formel N-A



20

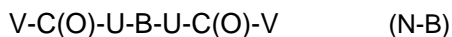
und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



oder

25

(a.2.2) wenigstens eine Verbindung der Formel N-B



30

und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



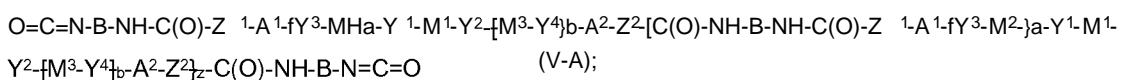
oder

35

(I.b) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

(a.3.1) wenigstens eine Verbindung der Formel V-A

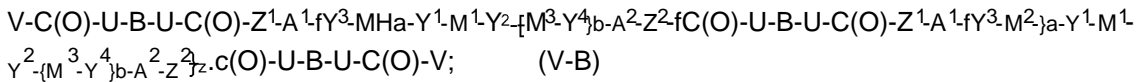
40



oder

(a.3.2) wenigstens eine Verbindung der Formel V-B

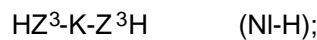
5



und

10

(a.4) wenigstens eine Verbindung der Formel HI-H



15 worin

U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, K, a und b eine der vorstehend angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutung haben,

20

z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5, z.B. 0, 1, 2 oder 3, steht, und

V für V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht, worin

R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,

R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,

25 (II.) Spinnen des in Schritt (a) erhaltenen Polykondensationsprodukts zu einer Faser; und

(III.) Orientieren der flüssigkristallinen Segmente in der Faser.

30 Bezüglich geeigneter und bevorzugter Reaktanden sowie geeigneter und bevorzugter Reaktionsbedingungen wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

Gegenstand der Erfindung sind auch Fasern, die mit den vorstehenden Verfahren erhältlich sind.

35

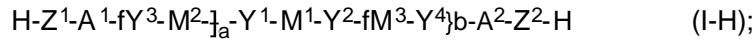
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen textilen Flächengebilden, umfassend folgende Schritte:

(I.)

(I.a) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

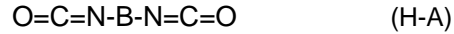
40

(a.1) wenigstens eine Verbindung der Formel I-H



(a.2)

5 (a.2.1) wenigstens eine Verbindung der Formel H-A



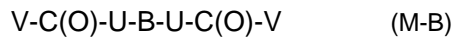
und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel HI-H

10



oder

15 (a.2.2) wenigstens eine Verbindung der Formel H-B



und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel IH-H

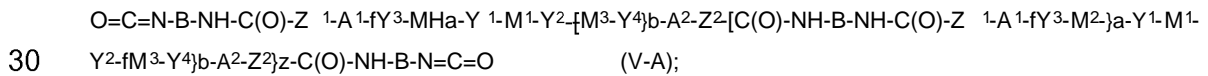
20



oder

25 (I.b) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

(a.3.1) wenigstens eine Verbindung der Formel V-A

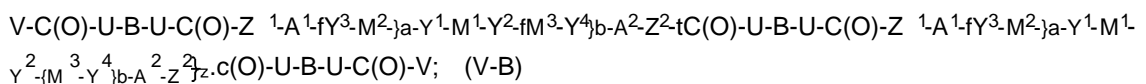


30

oder

(a.3.2) wenigstens eine Verbindung der Formel V-B

35



40

und

(a.4) wenigstens eine Verbindung der Formel III-H



worin

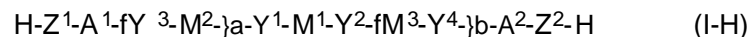
- 5 U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, K, a und b eine der vorstehend angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutung haben,
- z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5, z.B. 0, 1, 2 oder 3, steht, und
- 10 V für V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht, worin
 R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,
 R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,

- (II.) Spinnen des in Schritt (I) erhaltenen Polykondensationsprodukts zu einer Faser;
- 15 (III.) Orientieren der flüssigkristallinen Segmente in der Faser; und
- (IV.) Verarbeiten der in Schritt (III.) erhaltenen Faser zu einem textilen Flächengebilde.
- 20 Bezüglich geeigneter und bevorzugter Reaktanden sowie geeigneter und bevorzugter Reaktionsbedingungen wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

Gegenstand der Erfindung sind auch textile Flächengebilde, die mit den vorstehenden Verfahren erhältlich sind.

25

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Elastomers durch Umsetzung wenigstens einer Verbindung I-H



30

worin die Variablen eine der oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen haben,

- mit wenigstens einer Komponente, die ausgewählt ist unter Diisocyanaten (O=C=N-B-N=C=O), Dicarbonsäure(derivaten), z.B. Dicarbonsäuren (HO-C(O)-B-C(O)-OH) oder Dicarbonsäurechloriden (Cl-C(O)-B-C(O)-Cl), Dikohlensäure(derivaten), z.B. Dikohlensäuren (HO-C(O)-O-B-O-C(O)-OH) oder Dikohlensäureester (R-C(O)-O-B-O-C(O)-R', worin R und R' unabhängig für Ci-C₄-Alkyl stehen), Diharnstoffen (NH₂-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-NH₂), Diurethanen (RO-C(O)-NR¹⁶-B-NR¹⁶-C(O)-OR, worin R für Ci-C₄-Alkyl steht) und Gemischen wenigstens zwei dieser Komponenten, worin die Variablen eine der oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen haben, und
- 35
- 40

vorzugsweise außerdem wenigstens einer Verbindung der Formel HI-H



5

worin die Variablen eine der oben angegebenen allgemeinen oder bevorzugten Bedeutungen haben.

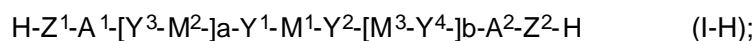
10 Bezüglich geeigneter und bevorzugter Reaktanden sowie geeigneter und bevorzugter Reaktionsbedingungen wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

Genauer gesagt betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäß eingesetzten Elastomers, umfassend folgende Schritte:

(I.)

15 (I.a) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

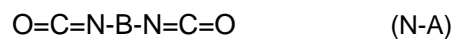
(a.1) wenigstens eine Verbindung der Formel I-H



20

(a.2)

(a.2.1) wenigstens eine Verbindung der Formel N-A



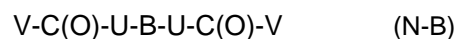
25

und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



30 oder

(a.2.2) wenigstens eine Verbindung der Formel N-B



35

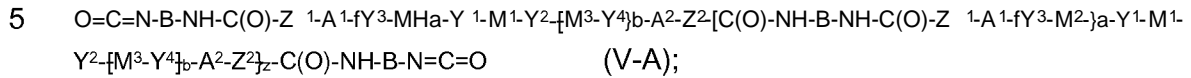
und vorzugsweise außerdem wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



40 oder

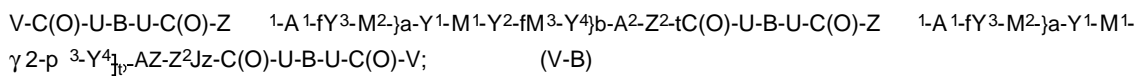
(I.b) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

(a.3.1) wenigstens eine Verbindung der Formel V-A



oder

10 (a.3.2) wenigstens eine Verbindung der Formel V-B



15 und

(a.4) wenigstens eine Verbindung der Formel HI-H



20

worin

U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, K, a und b eine der vorstehend angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutung haben,

25 z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, insbesondere 0 bis 5, z.B. 0, 1, 2 oder 3, steht, und

V für V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht, worin
 R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,
 R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht,

30

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Bedeutungen der Variablen sowie geeigneter und bevorzugter Reaktionsbedingungen wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

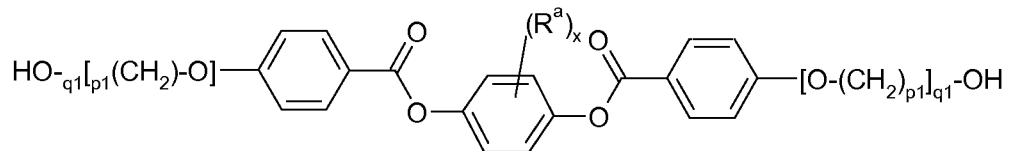
35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein wie zuvor beschriebenes Elastomer und vorzugsweise ein Elastomer, das nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlich ist.

40 In den zuvor beschriebenen Verfahren entspricht Schritt (I.) vorzugsweise den oben beschriebenen Verfahren A oder B.

So ist das erfindungsgemäße Elastomer insbesondere erhältlich durch

(1.1) Umsetzung der folgenden Komponenten

5 - A.a) wenigstens ein Mesogendiol der Formel A.a.1



A.a.1

worin

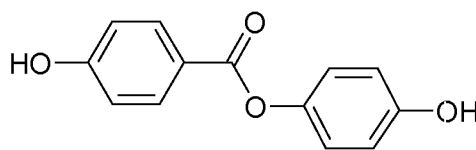
q¹ für 0 oder 1 steht;

10 p¹ für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbesondere 2 bis 12 steht;

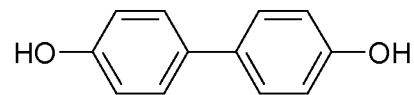
x für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 steht; und

R^a für Ci-C4-Alkyl und speziell für Methyl steht;

15 - A.b) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Mesogendiol der Formel A.b.1 oder A.b.2:



A.b.1

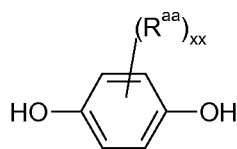


A.b.2

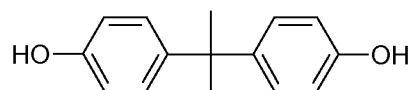
oder ein Gemisch davon

20

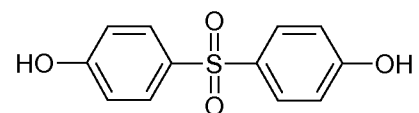
- A.c) gegebenenfalls wenigstens ein Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln A.c.1, A.c.2, A.c.3, A.c.4, A.c.5:



A.c.1

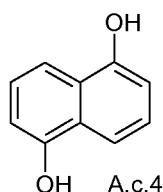


A.c.2

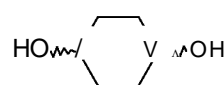


A.c.3

25



A.c.4



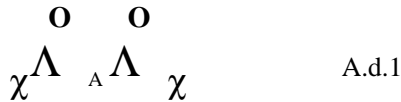
A.c.5

und Gemischen davon, worin

R^{aa} ausgewählt ist unter Ci-C₄-Alkyl und CrC₄-AlkOxy und speziell für Methyl, tert-Butyl oder Methoxy steht; und

5 xx für 0 oder 1 steht;

- A.d) wenigstens einem Dicarbonsäurederivat der Formel A.d.1 :



10

worin

A ausgewählt ist unter (CR^αR^β)_α; fO-(CH₂)_{βγ}-O- und Phenylen, vorzugsweise 1,3- oder 1,4-Phenylen und insbesondere 1,3-Phenylen, worin R^α und R^β unabhängig voneinander für H, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen;

15 α für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 15 und insbesondere für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht;

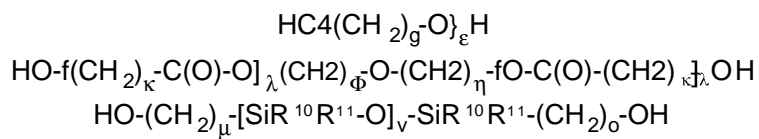
β für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; und

γ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 und speziell für 2 steht; und

20 X für eine Abgangsgruppe und insbesondere für Cl steht; und

- A.e) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der folgenden Formeln:

25



30 und Gemischen davon, worin

R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Ci-C₄-Alkyl oder Aryl, vorzugsweise für Ci-C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl stehen;

δ für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht;

35 ε für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

φ und η unabhängig voneinander für eine Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, insbesondere für 2, 3 oder 4 und speziell für 2 stehen;

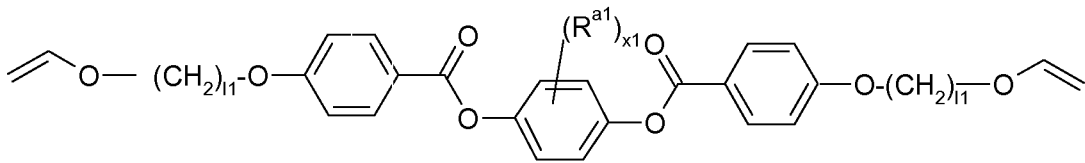
jedes K unabhängig für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;
 jedes λ unabhängig für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 1 bis 4 steht;
 5 μ und o unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 stehen; und
 v für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 steht;

oder

10

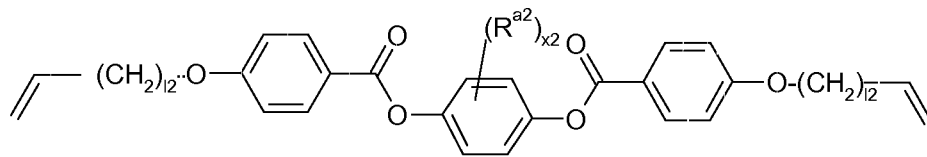
(i.2) Umsetzung der folgenden Komponenten

- B.a) wenigstens ein Mesogendiolefin der Formel B.a.1 oder B.a.2



B.a.1

15



B.a.2

oder ein Gemisch verschiedener Mesogendiolefine;

worin

20

x¹ und x² unabhängig voneinander für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 stehen;
 jedes l¹ unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 10 und vorzugsweise für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

jedes l² unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und insbesondere für 1, 2 oder 3 steht; und

25

R^{a1} und R^{a2} unabhängig voneinander für Ci-C₄-Alkyl und speziell für Methyl oder tert-Butyl stehen;

- B.b) wenigstens ein Sil(ox)an der Formel B.b

30



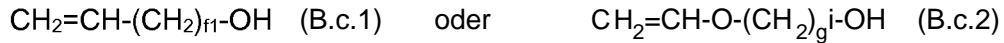
B.b

worin

i¹ für Oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 15 steht; und

- B.c) wenigstens ein olefinisch ungesättigter Alkohol der Formel

5



worin

f für 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 1 oder 2 und speziell für 1 steht; und

10

g¹ für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 steht;

und

(ii) Umsetzung des in Schritt (i.1) oder (i.2) erhaltenen Produkts mit einem Diisocyanat $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{B}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ und einem Diol der Formel $\text{HO}-\text{K}-\text{OH}$, worin B und K eine der oben angegebenen allgemeinen oder vorzugsweise eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

15

Bezüglich bevorzugter Bedeutungen der Variablen und der Durchführung der Schritte (i) und (ii) wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen. Bezüglich der Durchführung der Schritte (i.1) und (i.2) wird insbesondere auf die Ausführungen zu den oben beschriebenen Verfahrensvarianten A und B verwiesen.

20

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden, nichtlimitierenden Beispiele näher beschrieben.

25

1. Herstellung der Ausgangsverbindungen

A) Herstellung von Disäuredichloriden A.d.1 ($\text{X}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{X}$; $\text{X} = \text{Cl}$)

30

Die Disäuredichloride D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid und 2,2-Dimethylglutarsäuredichlorid wurden entsprechend gängiger Verfahren zur Überführung von Dicarbonsäuren in die jeweiligen Disäuredichloride mit SOCl_2 als Reagenz hergestellt. Kommerziell verfügbare Disäuredichloride wurden vor Gebrauch durch Destillation bzw.

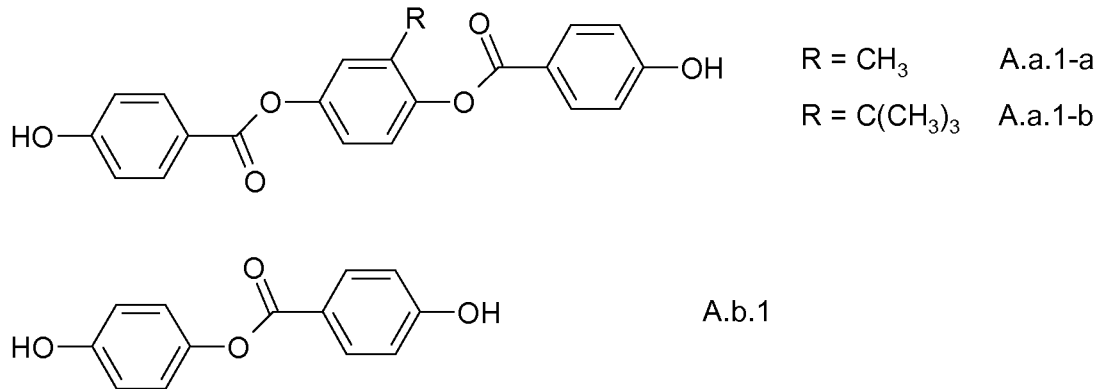
35

Umkristallisation gereinigt.

B) Herstellung von Mesogendiolen A.a.1 bzw. A.b.1

Die Herstellung der Mesogendiole

40



entsprechend einer Verbindung der Formeln A.a.1-a, A.a.1-b und A.b.1 erfolgte gemäß
 5 den in DE10016524 A 1 (A.a.1-a, A.b.1) bzw. DE19716822 A 1 (A.a.1-b) beschriebenen
 Verfahren.

C) Herstellung Hydroxyalkyl-modifizierter Mesogene

10 Ca) Allgemeine Arbeitsvorschrift

C.a).1 Einführen einer Schutzgruppe an der Hydroxyfunktion von Halogenalkanolen

Das entsprechende Halogenalkanol und Pyridinium-p-toluolsulfonat wurden bei Raum-
 15 temperatur in Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur bzw. bei 0 °C wurde 3,4-
 Dihydro-2H-pyran zugetropft und die Reaktionslösung anschließend 15-21 h gerührt.
 Nach Extraktion der organischen Phase mit Wasser und Extraktion der vereinigten
 Wasserphasen mit Dichlormethan wurden die vereinigten organischen Phasen über
 eine ca. 2 cm dicke Kieselgelschicht filtriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt.
 20 Das erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

Ca). 2 Umsetzung des hydroxygeschützten Halogenalkanols mit dem Mesogendiol A.a.1-a

25 In einer Inertgasatmosphäre wurden A.a.1-a, Kaliumcarbonat und Kaliumiodid bei 65
 °C in DMSO suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von ca. 1 min mit
 einer Lösung des hydroxygeschützten Halogenalkanols in DMSO versetzt und an-
 schließend bei 65 °C gerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde Dichlor-
 methan zugegeben und mit Wasser extrahiert. Die vereinigten Wasserphasen wurden
 30 mit Dichlormethan gegenextrahiert und das Lösemittel der vereinigten organischen
 Phasen im Vakuum weitgehend entfernt. Das gewünschte Produkt wurde durch Umfal-
 len bzw. Umkristallisation isoliert.

Cb) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen

C.1 1-Bromo-1 1-(tetrahydro-2-pyranlyoxy)undecan

5 Ansatz:

.21 ,7 g (1,68 mol) 11-Bromundecan-1-ol

63.3 g (0,25 mol) Pyridinium-p-toluolsulfonat

211.8 g (2,52 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran

3 L Dichlormethan

10 Zugabe von 3,4-Dihydro-2H-pyran bei Raumtemperatur, dreimalige Extraktion mit insgesamt 4 L Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 1 L Dichlormethan

Ausbeute: 562,5 g (> 99% d. Th.) als gelbliches Öl

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 4,57 (m, 1H, OCHO), 3,90-3,32 (m, 6H, OCH_2 , CH_2Br),

15 1,95-1,20 (m, 24H, CH_2).

C.2 1-Chloro-6-(tetrahydro-2-pyranlyoxy)hexan

Ansatz:

20 150,0 g (1,10 mol) 6-Chlorhexan-1-ol

27,6 g (0,11 mol) Pyridinium-p-toluolsulfonat

138,0 g (1,64 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran

1,5 L Dichlormethan

Zugabe von 3,4-Dihydro-2H-pyran bei Raumtemperatur, dreimalige Extraktion mit insgesamt 3 L Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 0,5 L Dichlormethan

25 Ausbeute: 246,8 g (> 99% d. Th.) als schwach gelbliches Öl

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 4,58 (m, 1H, OCHO), 3,94-3,32 (m, 6H, OCH_2 , CH_2Cl),

1,94-1,30 (m, 14H, CH_2).

30

C.3 1-Bromo-2-(tetrahydro-2-pyranlyoxy)ethan

Ansatz:

50.4 g (0,40 mol) 2-Bromethan-1-ol

35 27,6 g (0,04 mol) Pyridinium-p-toluolsulfonat

50,6 g (0,60 mol) 3,4-Dihydro-2H-pyran

300 ml_ Dichlormethan

Zugabe von 3,4-Dihydro-2H-pyran, gelöst in 50 ml_ Dichlormethan, bei 0 °C, dreimalige Extraktion mit insgesamt 450 ml_ Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 150 ml_ Dichlormethan

Ausbeute: 84,0 g (> 99% d. Th.) als gelbliches Öl

5 Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 4,64 (m, 1H, OCHO), 4,05-3,40 (m, 6H, OCH₂, CH₂Br), 1,95-1,40 (m, 6H, CH₂).

C.4 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-(tetrahydro-2-pyraniloxy)undecyloxy)benzoyl]hydrochinon

10

Ansatz:

22,9 g (63 mmol) A.a.1-a

34,8 g (252 mmol) Kaliumcarbonat

0,6 g (4 mmol) Kaliumiodid

15 52,8 g (157 mmol) 1-Bromo-1-(tetrahydro-2-pyraniloxy)undecan

0,6 L DMSO

Zugabe von 1-Bromo-1-(tetrahydro-2-pyraniloxy)undecan, gelöst in 50 ml_ DMSO

Reaktionszeit: 18,5 h

0,75 L Dichlormethan

20 dreimalige Extraktion mit insgesamt 2,25 L Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 0,75 L Dichlormethan

Umfallen aus 3,5 L Methanol

Ausbeute: 51,9 g (94% d. Th.) als weißer, pulverförmiger Feststoff

Charakterisierung:

25 ¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,09 (dd, 1H, ArH), 6,99 (m, 4H, ArH), 4,58 (m, 2H, OCHO), 4,05 (m, 4H, ArOCH₂), 3,93-3,32 (m, 8H, AlkyloCH₂), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,92-1,22 (m, 48H, CH₂).

C.5 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-(tetrahydro-2-pyraniloxy)hexyloxy)benzoyl]hydrochinon

30

Ansatz:

103,7 g (0,28 mol) A.a.1-a

157,3 g (1,14 mol) Kaliumcarbonat

2,9 g (0,02 mol) Kaliumiodid

35 157,3 g (0,71 mol) 1-Chloro-6-(tetrahydro-2-pyraniloxy)hexan

2,8 L DMSO

Zugabe von 1-Chloro-6-(tetrahydro-2-pyraniloxy)hexan, gelöst in 0,4 L DMSO Reaktionszeit: 72 h

3.5 L Dichlormethan

dreimalige Extraktion mit insgesamt 6 L Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 2 L Dichlormethan

zweimalige Umkristallisation aus 1,5 L bzw. 0,5 L Isopropanol

5 Ausbeute: 191,1 g (92% d. Th.) als weiß-bräunlicher Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,59 (m, 2H, OCHO), 4,05 (m, 4H, ArOCH_2), 3,94-3,36 (m, 8H, AlkyIOCH_2), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,94-1,39 (m, 28H, CH_2).

10

C.6 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-(tetrahydro-2-pyraniloxy)ethoxy)benzoyl]hydrochinon

Ansatz:

55,1 g (0,15 mol) A.a.1-a

15 83,0 g (0,60 mol) Kaliumcarbonat

1,6 g (0,01 mol) Kaliumiodid

94,1 g (0,45 mol) 1-Bromo-2-(tetrahydro-2-pyraniloxy)ethan

1,4 L DMSO

Zugabe von 1-Bromo-2-(tetrahydro-2-pyraniloxy)ethan, gelöst in 0,2 L DMSO Reakti-

20 onszeit: 68 h

2 L Dichlormethan

dreimalige Extraktion mit insgesamt 6 L Wasser, Extraktion der wässrigen Phasen mit 1 L Dichlormethan

Umkristallisation aus 1,4 L Isopropanol

25 Ausbeute: 65,7 g (70% d. Th.) als bräunlich-weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,09 (dd, 1H, ArH), 7,03 (m, 4H, ArH), 4,73 (m, 2H, OCHO), 4,25 (m, 4H, ArOCH_2), 4,15-3,50 (m, 8H, AlkyIOCH_2), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,94-1,47 (m, 12H, CH_2).

30

Cc) Nach individueller Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen

C.7 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)benzoyl]hydrochinon

35 50,0 g (57 mmol) Methyl-1,4-bis[4-(1-(tetrahydro-2-pyraniloxy)undecyloxy)benzoyl]-hydrochinon wurden bei Raumtemperatur in 620 ml_ Chloroform gelöst, die Reaktionslösung wurde mit 620 ml_ Methanol versetzt und 23,9 g (126 mmol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 40 min

wurden zu der nun weißen, trüben Suspension 800 ml_ Chloroform gegeben. Die nach Erwärmen auf 50-60 °C wieder weitgehend homogene Reaktionsmischung wurde ein Mal mit 1 L und weitere zwei Mal mit je 500 ml_ Wasser extrahiert, die vereinigten Wasserphasen wurden ein Mal mit 500 ml_ Chloroform gegenextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer bis zur einsetzenden Trübung der Lösung eingeengt und das Produkt aus 2,8 L Petrolether gefällt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 400 ml_ Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 37,7 g (93% d. Th.) als weißer Feststoff

10 Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,09 (dd, 1H, ArH), 6,99 (m, 4H, ArH), 4,05 (m, 4H, ArOCH₂), 3,64 (t, 4H, CH₂OH), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,82 (m, 4H, CH₂), 1,64-1,22 (m, 32H, CH₂).

DSC: k 115 lc 136 i.

15

C.8 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoyl]hydrochinon

100,1 g (137 mmol) Methyl-1,4-bis[4-(6-(tetrahydro-2-pyranyloxy)hexyloxy)benzoyl]-hydrochinon wurden bei Raumtemperatur in 1 L Chloroform gelöst, die Reaktionslösung wurde mit 1 L Methanol versetzt und 104,4 g (54,9 mmol) p-Toluolsulfonsäuremonohydrat wurden unter kräftigem Rühren zugegeben. Die nach 2 h noch klare Reaktionslösung wurde mit Wasser extrahiert (3 x 500 ml_), die vereinigten Wasserphasen mit Chloroform (1 x 750 ml_) gewaschen und ein Großteil des Lösemittels der vereinigten organischen Phasen destillativ entfernt. Bei Raumtemperatur fiel aus der Reaktionsmischung in mehreren Portionen ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 38,8 g (50% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO): δ / ppm = 8,10 (m, 4H, ArH), 7,27 (m, 2H, ArH), 7,14 (m, 5H, ArH), 4,35 (t, 2H, CH₂OH), 4,09 (m, 4H, ArOCH₂), 3,41 (q, 4H, CH₂OH), 2,17 (s, 3H, ArCH₃), 1,75 (m, 4H, CH₂), 1,51-1,28 (m, 12H, CH₂).

DSC: k 102 lc 186 i.

35

C.9 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethyloxy)benzoyl]hydrochinon

65,7 g (106 mmol) Methyl-1,4-bis[4-(2-(tetrahydro-2-pyranyloxy)ethyloxy)benzoyl]-hydrochinon wurden bei Raumtemperatur in 660 mL Chloroform gelöst, die Reaktionslösung wurde mit 620 mL Methanol versetzt und 60,5 g (126 mmol) p-Toluolsul-

fonsäuremonohydrat wurden unter kräftigem Rühren zugegeben. Nach 2 h wurde die nun weiße, trübe Suspension mit 1,6 L Wasser versetzt, der sich absetzende Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 44,6 g (93% d. Th.) als weißer Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ / ppm = 8,11 (m, 4H, ArH), 7,28 (m, 2H, ArH), 7,16 (m, 5H, ArH), 4,94 (t, 2H, CH_2OH), 4,12 (m, 4H, ArOCH_2), 3,77 (q, 4H, CH_2OH), 2,17 (s, 3H, ArCH_3).

DSC: k 195 l 237 i.

10 D) Herstellung Vinyl-modifizierter Mesogene

D.a) Umsetzung von Mesogendiolen mit Vinylverbindungen

D.a).1 Reaktion mit Vinylhalogeniden

15

2-Methyl-1,4-bis[4-(allyloxy)benzoyl]hydrochinon

In einer Inertgasatmosphäre wurden 65,6 g (180 mmol) A.a.1-a, Kaliumcarbonat und Kaliumiodid bei 65 °C in 1,7 L DMSO suspendiert. Zur Reaktionsmischung wurden zügig 54,3 g (449 mmol) Allylbromid getropft. Nach 5 h Rühren bei 65 °C wurde die Reaktionsmischung mit 1 L Wasser und 1 L Chloroform verdünnt. Die Wasserphase wurde im Scheidetrichter abgetrennt und die organische Phase mit Wasser (2 x 1,8 L) extrahiert. Die vereinigten Wasserphasen wurden mit 1,8 L Chloroform gewaschen und das Lösemittel der vereinigten organischen Phasen destillativ entfernt. Das Rohprodukt

25

wurde durch mehrmalige Umkristallisation aus Isopropanol/Ethylacetat 7:3 gereinigt.

Ausbeute: 41,9 g (52% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,18 (m, 4H, ArH), 7,20 (d, 1H, ArH), 7,15 (d, 1H, ArH), 7,10 (dd, 1H, ArH), 7,02 (m, 4H, ArH), 6,09 (m, 2H, Vinyl-CH), 5,46 (m, 2H, Vinyl- CH_2), 5,35 (m, 2H, Vinyl- CH_2), 4,65 (m, 4H, ArOCH_2), 2,26 (s, 3H, ArCH_3).

30

D.a).2 Reaktion mit Vinylalkanolen

D.a).2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

35

In einer Inertgasatmosphäre wurden das entsprechende Mesogendiol und Triphenylphosphin bei Raumtemperatur in THF suspendiert. Nachdem für 15 min Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet wurde, wurde zunächst 4-Vinylxybutan-1-ol

zugesetzt und anschließend innerhalb von 10 min Diisopropylazo-1 ,2-dicarboxylat zuge-
getropft. Die dabei unter Erwärmen aufklarende Reaktionslösung wurde bei Raumtem-
peratur gerührt und nach Abschluss der Reaktion in Petrolether/Ethylacetat 5:1 gegos-
sen. Der gebildete weiße Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat im Vakuum vom
5 Lösemittel befreit und das verbleibende Rohprodukt durch Umfallen bzw. Umkristallisa-
tion gereinigt.

D.b) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen

10 D.1 2-Methyl-1 ,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon

Ansatz:

66,1 g (181 mmol) A.a.1-a

103,8 g (396 mmol) Triphenylphosphin

15 43,2 g (372 mmol) 4-Vinyloxybutan-1 -ol

80,0 g (396 mmol) Diisopropylazo-1 ,2-dicarboxylat

800 mL THF

Reaktionszeit: 5 h

3,5 L Petrolether/Ethylacetat 5:1

20 Umkristallisation aus 140 mL Isopropanol/Ethylacetat 1:1

Ausbeute: 58,3 g (57% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,20 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH),
7,10 (dd, 1H, ArH), 6,99 (m, 4H, ArH), 6,51 (dd, 2H, Vinyl-CH), 4,21 (dd, 2H, Vinyl-
25 CH₂), 4,10 (m, 4H, ArOCH₂), 4,02 (dd, 2H, Vinyl-CH₂), 3,78 (t, 4H, Vinyl-OCH₂), 2,25
(s, 3H, ArCH₃), 2,03-1 ,82 (m, 8H, CH₂).

D.2 2-fer/t-Butyl-1 ,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon

30 Ansatz:

5,3 g (13 mmol) A.a.1-b

7,4 g (28 mmol) Triphenylphosphin

3,1 g (27 mmol) 4-Vinyloxybutan-1-ol

5,7 g (28 mmol) Diisopropylazo-1 ,2-dicarboxylat

35 60 mL THF

Reaktionszeit: 4,5 h

550 mL Petrolether/Ethylacetat 5:1

Zweimaliges Umfallen aus Isopropanol

Ausbeute: 5,2 g (66% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,18 (m, 4H, ArH), 7,25 (m, 1H, ArH), 7,13 (m, 2H, ArH),
7,00 (m, 4H, ArH), 6,51 (dd, 2H, Vinyl-CH), 4,21 (dd, 2H, Vinyl-CH₂), 4,11 (m, 4H, A-
5 rOCH₂), 4,02 (dd, 2H, Vinyl-CH₂), 3,78 (t, 4H, Vinyl-OCH₂), 2,02-1,82 (m, 8H, CH₂),
1,38 (s, 9H, ArC(CH₃)₃).

D.c) Umsetzung von Hydrochinonen mit Alkenylbenzoylchloriden

10 D.c).1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das entsprechende Hydrochinonderivat wurde in einer Inertgasatmosphäre in THF
gelöst und Triethylamin zugesetzt. Die Lösung wurde unter Rühren auf 0-5 °C gekühlt
und das entsprechend e 4-Alkenylbenzoylchlorid (die Herstellung von 4-
15 Alkenylbenzoylchloriden erfolgt gemäß literaturbekannter Verfahren, z. B. A. Sellinger
et al. J. Polym. Sei. Part A: Polym. Chem. 1994, 32, 3069-3089.) innerhalb von 30 min
zur Reaktionslösung getropft. Nach Abschluss der Säurechloridzugabe ließ man die
Reaktionsmischung unter Rühren auf Raumtemperatur kommen und rührte anschlie-
ßend bei 50 °C. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde der Rückstand in
20 Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit 10% HCl, 10% NaOH und Wasser
extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösemittel
destillativ entfernt und das Rohprodukt durch Umkristallisation gereinigt.

D.d) Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Verbindungen

25

D.3 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(allyloxy)benzoyl]hydrochinon

Ansatz:

6,1 g (37 mmol) *tert*-Butylhydrochinon
30 14,6 g (74 mmol) 4-Allyloxybenzoylchlorid
16 mL (115 mmol) Triethylamin
30 mL THF

Reaktionszeit: 44 h

Umkristallisation aus 36 mL Ethanol/Chloroform 1:1

35 Ausbeute: 15,9 g (90% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,19 (m, 4H, ArH), 7,26 (m, 1H, ArH), 7,14 (m, 2H, ArH), 7,03 (m, 4H, ArH), 6,09 (m, 2H, Vinyl-CH), 5,47 (m, 2H, Vinyl-CH₂), 5,36 (m, 2H, Vinyl-CH₂), 4,65 (m, 4H, ArOCH₂), 1,39 (s, 9H, ArC(CH₃)₃).

DSC: k 112 lc 126 i.

5

D.4 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]hydrochinon

Ansatz:

3,9 g (23 mmol) *tert*-Butylhydrochinon

10 9,9 g (47 mmol) 4-(3-Butenyloxy)benzoylchlorid

11 mL (79 mmol) Triethylamin

20 mL THF

Reaktionszeit: 20 h

Umkristallisation aus 48 mL Ethanol/Chloroform 3:1

15 Ausbeute: 9,0 g (75% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,18 (m, 4H, ArH), 7,26 (m, 1H, ArH), 7,14 (m, 2H, ArH), 7,01 (m, 4H, ArH), 5,93 (m, 2H, Vinyl-CH), 5,21 (m, 2H, Vinyl-CH₂), 5,16 (m, 2H, Vinyl-CH₂), 4,13 (m, 4H, ArOCH₂), 2,60 (m, 4H, CH₂), 1,38 (s, 9H, ArC(CH₃)₃).

20

II. Herstellung endgruppenfunktionalisierter, Mesogen-haltiger Weichsegmente (Verbindungen I-H)

25 Als Weichsegmente werden nachfolgend verkürzt die Weichsegment-Edukte (entsprechend I-H) bezeichnet.

A) Polyester-basierte Weichsegmente mit Mesogendiolen

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

30

Das entsprechende Mesogendiol wurde unter Inertgas in Tetrahydrofuran bzw. Chloroform bei 60 °C gelöst bzw. suspendiert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden unter Inertgas Pyridin und das entsprechende Disäuredichlorid bzw. Mischungen von Disäuredichloriden zudosiert und bei 50 °C 19-22 h unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die Reaktionslösungen wurden verdünnt bzw. unverdünnt in Aceton oder Methanol gegossen, der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

35

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Weichsegmente

LC-Weichsegment 1: Reaktion von A.a.1-a und Bernsteinsäuredichlorid

Ansatz:

- 5 4,702 g (12,90 mmol) A.a.1-a
2,002 g (12,92 mmol) Bernsteinsäuredichlorid
2,2 ml_ Pyridin
109 ml_ Tetrahydrofuran
Fällen aus 500 ml_ Aceton
- 10 Ausbeute: 4,6 g (80% d. Th.) als braun-violetter, pulverförmiger Feststoff
Charakterisierung:
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ / ppm = 10,45 (s, 0,8H, ArOH), 8,25 (m, 4H, ArH), 8,02 (m, 1,8H, ArH), 7,42 (m, 4H, ArH), 7,35-7,14 (m, 4,9H, ArH), 6,95 (m, 1,8H, ArH), 3,08 (m, 4H, CH_2COO), 2,19 (m, 4,7H, ArCH_3).
- 15 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,11 dL/g.
DSC: k 270 lc.
Polarisationsmikroskopie: k 264 n.

LC-Weichsegment 2: Reaktion von A.a.1-a und Adipinsäuredichlorid

- 20 Ansatz:
13,123 g (36,02 mmol) A.a.1-a
5,118 g (27,96 mmol) Adipinsäuredichlorid
6,1 ml_ Pyridin
324 ml_ Tetrahydrofuran
- 25 Fällen aus 3 L MeOH
Ausbeute: 13,6 g (84% d. Th.) als weißer, pulverförmiger Feststoff
Charakterisierung:
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ / ppm = 10,08 (s, 0,27H, ArOH), 8,22 (m, 4H, ArH), 8,02 (m, 0,93H, ArH), 7,40 (m, 4H, ArH), 7,34-7,14 (m, 3,7H, ArH), 6,96 (m, 0,93H, ArH), 2,74
- 30 (m, 4H, CH_2COO), 2,23 (m, 3,8H, ArCH_3), 1,88 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).
- η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,17 dL/g.
DSC: k 130-191 lc.
Polarisationsmikroskopie: k 178 n.

35 LC-Weichsegment 3: Reaktion von A.a.1-a, Glutarsäuredichlorid und Dodecansäuredichlorid

Ansatz:

2,551 g (7,00 mmol) A.a.1-a

0,845 g (5,00 mmol) Glutarsäuredichlorid

0,480 g (1,80 mmol) Dodecansäuredichlorid

1,2 ml_ Pyridin

34 ml_ Chloroform

5 Verdünnen mit 25 ml_ Chloroform, Fälln aus 750 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,7 g (80% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,27 (m, 4H, ArH), 8,09 (m, 0,13H, ArH), 7,35-7,10 (m, 7H, ArH), 6,83 (m, 0,14H, ArH), 2,82 (m, 2,6H, CH₂COO), 2,61 (m, 1H, CH₂COO), 2,26 (m, 10 4,3H, CH₂CH₂COO, ArCH₃), 1,79 (m, 1H, CH₂CH₂COO), 1,36 (m, 3H, CH₂).

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,18 dL/g.

DSC: g 61 k 175-200 Ic.

15 B) Polyester- bzw. Polycarbonat-basierte Weichsegmente mit Hydroxyalkyl-modifizierten Mesogenen

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

20 Das entsprechende Hydroxyalkyl-modifizierte Mesogen wurde unter Inertgas in Chloroform bei 60 °C gelöst bzw. suspendiert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden unter Inertgas Pyridin und das entsprechende Disäuredichlorid oder Bischloroformiat bzw. Mischungen von Disäuredichloriden und/oder Bischloroformiaten zudosiert und bei 50 °C 15-25 h unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die Reaktionslösungen wurden verdünnt bzw. unverdünnt in Methanol gegossen, der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Weichsegmente

30 2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)benzoyl]hydrochinon (11-Me) als Mesogen

LC-Weichsegment 4: Reaktion von 11-Me und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

3,525 g (5,00 mmol) 11-Me

0,870 g (4,75 mmol) Adipinsäuredichlorid

35 0,9 ml_ Pyridin

30 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fälln aus 500 ml_ MeOH

Ausbeute: 3,9 g (96% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,05 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,63 (t, 0,15H, CH_2OH), 2,32 (m, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,75-1,55 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2), 1,53-1,20 (m, 28H, CH_2).

5

GPC (THF): $M_n = 27.000$ g/mol; $MJM_n = 2,59$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,49 dL/g.

DSC: k 97 lc 133 i.

Polarisationsmikroskopie: k 97 n 137 i

10

LC-Weichsegment 5: Reaktion von 11-Me, Adipinsäuredichlorid und Glutarsäuredichlorid

Ansatz:

7,050 g (10,00 mmol) 11-Me

15

0,864 g (4,72 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,800 g (4,73 mmol) Glutarsäuredichlorid

2,4 ml_ Pyridin

51 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 30 ml_ Chloroform, Fällern aus 700 ml_ MeOH

20

Ausbeute: 7,7 g (96% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,06 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,64 (t, 0,21 H, CH_2OH), 2,35 (m, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,95 (quin, 1H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$),

25

1,82 (m, 4H, CH_2), 1,63 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2), 1,55-1,20 (m, 28H, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 19.400$ g/mol; $MJM_n = 2,12$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,57 dL/g.

DSC: k 80 lc 137 i.

30

LC-Weichsegment 6: Reaktion von 11-Me und Dodecansäuredichlorid

Ansatz:

3,525 g (5,00 mmol) 11-Me

1,268 g (4,75 mmol) Dodecansäuredichlorid

0,9 mL Pyridin

35

32 mL Chloroform

Verdünnen mit 45 mL Chloroform, Fällern aus 600 mL MeOH

Ausbeute: 4,4 g (99% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,05 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,64 (t, 0,1 1H, CH_2OH), 2,29 (t, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,70-1,20 (m, 48H, CH_2).

5 GPC (THF): $M_n = 37.500$ g/mol; $MJM_n = 2,44$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,73 dL/g.

DSC: k 96 lc 121 i.

LC-Weichsegment 7: Reaktion von 11-Me, Dodecansäuredichlorid und Diethylenglycolbischloroformiat

10 colbischloroformiat

Ansatz:

4,936 g (7,00 mmol) 11-Me

1,172 g (4,39 mmol) Dodecansäuredichlorid

0,507 g (2,19 mmol) Diethylenglycolbischloroformiat

15 1,3 ml_ Pyridin

41 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 35 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 6,0 g (98% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

20 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,28 (m, 1,3H, OCOOCH_2), 4,13 (t, 1,3H, COOCH_2), 4,05 (m, 6,6H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,73 (m, 1,3H, $\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,64 (t, 0,17H, CH_2OH), 2,28 (t, 2,6H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,70-1,20 (m, 42H, CH_2).

25 GPC (THF): $M_n = 28.400$ g/mol; $MJM_n = 2,30$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,63 dL/g.

DSC: k 87 lc 120 i.

LC-Weichsegment 8: Reaktion von 11-Me und Diethylenglycolbischloroformiat

30 Ansatz:

3,524 g (5,00 mmol) 11-Me

1,098 g (4,75 mmol) Diethylenglycolbischloroformiat

0,9 mL Pyridin

30 mL Chloroform

35 Verdünnen mit 45 mL Chloroform, Fälln aus 500 mL MeOH

Ausbeute: 3,8 g (89% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,29 (m, 4H, OCOOCH_2), 4,14 (t, 4H, COOCH_2), 4,04 (t, 4H, ArOCH_2), 3,74 (m, 4H, $\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,63 (t, 0,24H, CH_2OH), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,67 (m, 4H, CH_2), 1,55-1,20 (m, 28H, CH_2).

5 GPC (THF): $M_n = 27.200$ g/mol; $MJM_n = 1,89$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,40 dL/g.

DSC: k 106 lc 119 i.

LC-Weichsegment 9: Reaktion von 11-Me und Isophthaloyldichlorid

10 Ansatz:

3,526 g (5,00 mmol) 11-Me

0,965 g (4,75 mmol) Isophthaloyldichlorid

0,9 ml_ Pyridin

27 ml_ Chloroform

15 Verdünnen mit 45 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 4,0 g (97% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,70 (m, 1H, ArH), 8,24 (dd, 2H, ArH), 8,15 (m, 4H, ArH), 7,54 (t, 1H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,35 (m, 4H, COOCH_2), 4,04 (m, 4H, ArOCH_2), 3,65 (t, 0,13H, CH_2OH), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,80 (m, 8H, CH_2), 1,55-1,25 (m, 28H, CH_2).

20

GPC (THF): $M_n = 24.500$ g/mol; $MJM_n = 2,28$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,65 dL/g.

DSC: k 91 lc 154 i.

25

LC-Weichsegment 10: Reaktion von 11-Me und D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

Ansatz:

3,525 g (5,00 mmol) 11-Me

1,122 g (4,85 mmol) D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

30

0,9 mL Pyridin

29 mL Chloroform

Verdünnen mit 20 mL Chloroform, Fälln aus 600 mL MeOH

Ausbeute: 4,3 g (> 99% d. Th.) als rotbrauner Feststoff

Charakterisierung:

35

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,36-7,25 (m, 5H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,09 (dd, 1H, ArH), 6,99 (m, 4H, ArH), 4,15-4,00 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2 , PhCH), 3,65 (t, 0,25H, CH_2OH), 3,21 (dd, 1H, PhCHCH_2), 2,68 (dd, 1H, PhCHCH_2), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,83 (m, 4H, CH_2), 1,65-1,15 (m, 32H, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 20.300$ g/mol; $MJM_n = 2,16$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,43 dL/g.

DSC: k 78 lc 110 i.

5 LC-Weichsegment 11: Reaktion von 11-Me und 2,2-Dimethylglutarsäuredichlorid

Ansatz:

3,524 g (5,00 mmol) 11-Me

0,957 g (4,86 mmol) 2,2-Dimethylglutarsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

10 29 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 15 ml_ Chloroform, Fälln aus 500 ml_ MeOH

Ausbeute: 3,2 g (77% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,05 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,64 (t, 0,17H, CH_2OH), 2,31-2,24 (m, 5H, CH_2COO , ArCH_3), 1,90-1,77 (m, 6H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2), 1,65-1,25 (m, 32H, CH_2), 1,18 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

GPC (THF): $M_n = 21.300$ g/mol; $MJM_n = 1,95$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,35 dL/g.

20 DSC: k 102 lc 118 i.

2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoyl]hydrochinon (6-Me) als Mesogen

LC-Weichsegment 12: Reaktion von 6-Me und Glutarsäuredichlorid

25 Ansatz:

2,824 g (5,00 mmol) 6-Me

0,818 g (4,84 mmol) Glutarsäuredichlorid

0,9 mL Pyridin

24 mL Chloroform

30 Verdünnen mit 10 mL Chloroform, Fälln aus 450 mL MeOH

Ausbeute: 3,1 g (94% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,08 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,67 (t, 0,09H, CH_2OH), 2,38 (t, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,96 (quin, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1,84 (m, 4H, CH_2), 1,68 (m, 4H, CH_2), 1,60-1,40 (m, 8H, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 30.600$ g/mol; $MJM_n = 2,19$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,40 dL/g.

DSC: k 165 lc 183 i.

LC-Weichsegment 13: Reaktion von 6-Me und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

- 5 2,822 g (5,00 mmol) 6-Me
0,885 g (4,84 mmol) Adipinsäuredichlorid
0,9 ml_ Pyridin
24 ml_ Chloroform
Verdünnen mit 20 ml_ Chloroform, Fälln aus 450 ml_ MeOH
- 10 Ausbeute: 3,1 g (93% d. Th.) als weißer Feststoff
Charakterisierung:
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,14 (m, 4H, ArH), 7,17 (d, 1H, ArH), 7,11 (d, 1H, ArH), 7,07 (dd, 1H, ArH), 6,97 (m, 4H, ArH), 4,06 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,32 (m, 4H, CH_2COO), 2,22 (s, 3H, ArCH_3), 1,90-1,35 (m, 2OH, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).
- 15 GPC (THF): $M_n = 44.200$ g/mol; $MJM_n = 2,10$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,85 dL/g.
DSC: k 129 lc 164 i.

LC-Weichsegment 14: Reaktion von 6-Me und Isophthaloyldichlorid

- 20 Ansatz:
2.822 g (5,00 mmol) 6-Me
0,985 g (4,85 mmol) Isophthaloyldichlorid
0,9 ml_ Pyridin
29 ml_ Chloroform
- 25 Verdünnen mit 2 ml_ Chloroform, Fälln aus 400 ml_ MeOH
Ausbeute: 3,3 g (96% d. Th.) als weißer Feststoff
Charakterisierung:
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,71 (m, 1H, ArH), 8,24 (dd, 2H, ArH), 8,15 (m, 4H, ArH), 7,54 (t, 1H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,97 (m, 4H, ArH), 4,38 (m, 4H, COOCH_2), 4,06 (m, 4H, ArOCH_2), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,86 (m, 8H, CH_2), 1,57 (m, 8H, CH_2).
- 30 GPC (THF): $M_n = 45.800$ g/mol; $MJM_n = 2,92$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,46 dL/g.
DSC: g 34 lc 201 i.

35

LC-Weichsegment 15: Reaktion von 6-Me und D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

Ansatz:

2.823 g (5,00 mmol) 6-Me

- 1,1 17 g (4,83 mmol) D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid
 0,9 ml_ Pyridin
 25 ml_ Chloroform
 Verdünnen mit 2 ml_ Chloroform, Fälln aus 400 ml_ MeOH
- 5 Ausbeute: 3,0 g (84% d. Th.) als rotbrauner Feststoff
 Charakterisierung:
¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,36-7,25 (m, 5H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,15-3,95 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂, PhCH), 3,68 (t, 0,1 9H, CH₂OH), 3,22 (dd, 1H, PhCHCH₂), 2,69 (dd, 10 1H, PhCHCH₂), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,90-1,23 (m, 16H, CH₂).
 GPC (THF): $M_n = 17.400$ g/mol; $MJM_n = 2,15$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,38 dL/g.
 DSC: k 121 lc 134 i.

15 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]hydrochinon (2-Me) als Mesogen

LC-Weichsegment 16: Reaktion von 2-Me und Glutarsäuredichlorid

Ansatz:

- 1,132 g (2,50 mmol) 2-Me
 20 0,411 g (2,43 mmol) Glutarsäuredichlorid
 0,4 ml_ Pyridin
 11 ml_ Chloroform
 Verdünnen mit 15 ml_ Chloroform, Fälln aus 500 ml_ MeOH
 Ausbeute: 1,0 g (73% d. Th.) als rosa-weißer Feststoff
- 25 Charakterisierung:
¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,00 (m, 4H, ArH), 4,48 (m, 4H, COOCH₂), 4,26 (m, 4H, ArOCH₂), 4,18 (t, 0,2H, CH₂CH₂OH), 4,01 (t, 0,2H, CH₂OH), 2,46 (t, 4H, CH₂COO), 2,23 (s, 3H, ArCH₃), 2,00 (quin, 2H, CH₂CH₂COO).
- 30 GPC (THF): $M_n = 8.800$ g/mol; $MJM_n = 2,46$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,39 dL/g.
 DSC: g 42 lc 163 i.

LC-Weichsegment 17: Reaktion von 2-Me und Adipinsäuredichlorid

- 35 Ansatz:
 2,264 g (5,00 mmol) 2-Me
 0,888 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid
 0,9 mL Pyridin

22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 10 ml_ Chloroform, Fällern aus 300 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,6 g (93% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,01 (m, 4H, ArH), 4,47 (m, 4H, COOCH_2), 4,26 (m, 4H, ArOCH_2), 4,18 (t, 0,2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 4,02 (t, 0,2H, CH_2OH), 2,40 (m, 4H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 1,70 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).
 GPC (THF): $M_n = 13.400$ g/mol; $MJM_n = 2,30$.
- 10 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,46 dL/g.
 DSC: g 40 lc 172 i.

LC-Weichsegment 18: Reaktion von 2-Me und Isophthaloyldichlorid

Ansatz:

- 15 2,038 g (4,50 mmol) 2-Me
 0,888 g (4,37 mmol) Isophthaloyldichlorid
 0,8 ml_ Pyridin
 21 ml_ Chloroform
 Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fällern aus 600 ml_ MeOH
- 20 Ausbeute: 2,4 g (92% d. Th.) als weißer Feststoff
 Charakterisierung:
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,74 (m, 1H, ArH), 8,28 (dd, 2H, ArH), 8,17 (m, 4H, ArH), 7,56 (t, 1H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,04 (m, 4H, ArH), 4,76 (m, 4H, COOCH_2), 4,42 (m, 4H, ArOCH_2), 4,18 (m, 0,08H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$),
 25 4,02 (m, 0,08H, CH_2OH), 2,23 (s, 3H, ArCH_3).
 GPC (THF): $M_n = 24.700$ g/mol; $MJM_n = 2,09$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,62 dL/g.
 DSC: g 89 lc 174 i.
- 30 C) Polyester- bzw. Polycarbonat-basierte Weichsegmente mit Mesogenmischungen und/oder unter Zusatz monomerer oder oligomerer Diole

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

- 35 Das entsprechende Hydroxyalkyl-modifizierte Mesogen bzw. eine Mischung unterschiedlicher Mesogene oder eine Mischung von Mesogen und einer alternativen Diolkomponente wurde unter Inertgas in Chloroform bei 60 °C gelöst bzw. suspendiert. Nach Abkühlen auf 50 °C wurden unter Inertgas Pyridin und das entsprechende Disäu-

redichlorid oder Bischloroformiat zudosiert und bei 50 °C 15-25 h unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Die Reaktionslösungen wurden verdünnt bzw. unverdünnt in Methanol gegossen, der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

5

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Weichsegmente

2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)benzoyl]hydrochinon (11-Me) als Mesogen

10 LC-Weichsegment 19a/b/c: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)benzoyl]hydrochinon (11-Me), 2-Methyl-1,4-bis[4-hydroxybenzoyl]hydrochinon (0-Me) und Glutarsäuredichlorid

19a) n (11-Me) : n (0-Me) = 4:1

Ansatz:

15 5,643 g (8,01 mmol) 11-Me

0,727 g (2,00 mmol) 0-Me

1,623 g (9,60 mmol) Glutarsäuredichlorid

1,8 ml_ Pyridin

47 mL Chloroform

20 Verdünnen mit 80 ml_ Chloroform, Fälln aus 1200 ml_ MeOH

Ausbeute: 7,1 g (97% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

1H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,25 (m, 1H, ArH_{0-Me}), 8,16 (m, 4H, ArH_{n-Me}), 7,25 (m, 1H, ArH_{0-Me}), 7,23-7,05 (m, 4H, ArH_{n-Me}, ArH_{0-Me}), 6,98 (m, 4H, ArH_{n-Me}), 4,07 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,87-2,32 (m, 5H, CH₂COO), 2,24 (s, 4H, Ar_{0-Me}CH₃, Ar_{n-Me}CH₃), 2,16-1,90 (m, 2,5H, CH₂CH₂COO), 1,82 (m, 4H, CH₂), 1,62 (m, 4H, CH₂), 1,55-1,20 (m, 28H, CH₂).

25

GPC (THF): $M_n = 53.200$ g/mol; $MJM_n = 1,80$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,50 dL/g.

30

DSC: k 89 lc 156 i.

19b) n (11-Me) : n (0-Me) = 1:1

Ansatz:

3,525 g (5,00 mmol) 11-Me

35

1,826 g (5,01 mmol) 0-Me

1,621 g (9,59 mmol) Glutarsäuredichlorid

1,8 ml_ Pyridin

42 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 100 ml Chloroform, Fälln aus 1200 ml MeOH

Ausbeute: 4,9 g (78% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,27 (m, 4H, ArH_o-Me), 8,16 (m, 4H, ArHn_o-Me), 7,28 (m, 4H, ArH_o-Me), 7,23-7,05 (m, 6H, ArHn_o-Me, ArH_o-Me), 6,98 (m, 4H, ArHn_o-Me), 4,07 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,90-2,30 (m, 8H, CH₂COO), 2,25-1,89 (m, 10H, ArMeCH₃, ArO-MeCH₃, CH₂CH₂COO), 1,82 (m, 4H, CH₂), 1,62 (m, 4H, CH₂), 1,55-1,20 (m, 28H, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 32.900$ g/mol; $MJM_n = 2,44$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,26 dL/g.

10 DSC: k 83 lc 160-200 i.

$n(11\text{-Me}) : n(0\text{-Me}) = 1:4$

Ansatz:

1,408 g (2,00 mmol) 11-Me

15 2,914 g (8,00 mmol) O-Me

1,624 g (9,61 mmol) Glutarsäuredichlorid

1,8 ml Pyridin

47 ml Chloroform

Verdünnen mit 100 ml Chloroform, Fälln aus 1200 ml MeOH

20 Ausbeute: 4,9 g (93% d. Th.) als rötlich weißer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,27 (m, 4H, ArH_o-Me), 8,16 (m, 1H, ArHn_o-Me), 7,29 (m, 4H, ArH_o-Me), 7,23-7,05 (m, 4H, ArHn_o-Me, ArH_o-Me), 6,99 (m, 1H, ArHn_o-Me), 4,08 (m, 2H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,90-2,30 (m, 5H, CH₂COO), 2,26-1,89 (m, 6,5H, ArMeCH₃, ArO-MeCH₃, CH₂CH₂COO), 1,82 (m, 1H, CH₂), 1,63 (m, 1H, CH₂), 1,55-1,20 (m, 7H, CH₂).

25 MeCH₃, CH₂CH₂COO), 1,82 (m, 1H, CH₂), 1,63 (m, 1H, CH₂), 1,55-1,20 (m, 7H, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 30.600$ g/mol; $MJM_n = 1,85$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,19 dL/g.

DSC: k 205-230 lc.

30 LC-Weichsegment 20a/b: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)benzoyl]hydrochinon (11-Me), 2-Methyl-1,4-bis[4-hydroxybenzoyl]hydrochinon (O-Me) und Diethylenglycolbischloroformiat

20a) $n(11\text{-Me}) : n(O\text{-Me}) = 4:1$

Ansatz:

35 5,641 g (8,00 mmol) 11-Me

0,729 g (2,00 mmol) O-Me

2,213 g (9,58 mmol) Diethylenglycolbischloroformiat

1,7 ml Pyridin

47 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 7,7 g (98% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,26 (m, 1H, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 8,16 (m, 4H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$), 7,37 (m, 1H, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 7,24-7,05 (m, 4H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 6,98 (m, 4H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$), 4,55-4,27 (m, 5H, OCOOCH_2), 4,13 (t, 4H, COOCH_2), 4,04 (t, 4H, ArOCH_2), 3,92-3,70 (m, 5H, $\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,65 (t, 0.15H, CH_2OH), 2,24 (s, 4H, $\text{Am}_{\text{-MeCH}_3}$, $\text{Ar}_{0\text{-MeCH}_3}$), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,67 (m, 4H, CH_2), 1,55-1,20 (m, 28H, CH_2).
- 10 GPC (THF): $M_n = 26.800$ g/mol; $MJM_n = 2,16$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,38 dL/g.
 DSC: g 9 lc 129 i.

20a) n (11-Me) : n (0-Me) = 1:1

- 15 Ansatz:
 3,524 g (5,00 mmol) 11-Me
 1,822 g (5,00 mmol) O-Me
 2,219 g (9,60 mmol) Diethylenglycolbischloroformiat
 1,7 ml_ Pyridin

- 20 47 ml_ Chloroform
 Verdünnen mit 45 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH
 Ausbeute: 6,4 g (93% d. Th.) als weißer Feststoff
 Charakterisierung:
- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,26 (m, 4H, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 8,16 (m, 4H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$), 7,37 (m, 4H, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 7,24-7,05 (m, 6H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$, $\text{ArH}_{0\text{-Me}}$), 6,98 (m, 4H, $\text{ArHn}_{\text{-Me}}$), 4,55-4,25 (m, 8H, OCOOCH_2), 4,14 (m, 4H, COOCH_2), 4,04 (t, 4H, ArOCH_2), 3,92-3,70 (m, 8H, $\text{OCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3,65 (m, 0,25H, CH_2OH), 2,24 (s, 6H, Am-MeCH_3 , $\text{Ar}_{0\text{-MeCH}_3}$), 1,82 (m, 4H, CH_2), 1,67 (m, 4H, CH_2), 1,55-1,20 (m, 28H, CH_2).
- 30 GPC (THF): $M_n = 21.700$ g/mol; $MJM_n = 2,14$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,24 dL/g.
 DSC: k 150-175 lc.

LC-Weichsegment 21: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), 4,4'-Dihydroxybiphenyl und Adipinsäuredichlorid

- 35 Ansatz:
 2,356 g (3,34 mmol) 11-Me
 0,415 g (2,23 mmol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl
 0,988 g (5,40 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 50 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,9 g (86% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,57 (m, 1,6H, ArH), 7,23-7,05 (m, 4,6H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 4H, ArHn_{Me}), 4,07 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,74-2,27 (m, 5,7H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,98-1,23 (m, 42H, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 28.200$ g/mol; $MJM_n = 2,23$.

10 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,49 dL/g.

DSC: k 95 lc 148 i.

LC-Weichsegment 22: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), Bisphenol A und Adipinsäuredichlorid

15 Ansatz:

2,115 g (3,00 mmol) 11-Me

0,458 g (2,01 mmol) Bisphenol A

0,890 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

20 20 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,9 g (93% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,25-7,05 (m, 5,6H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 6,5H, ArHn_{Me}, ArH), 6,71 (m, 0,23H, ArH), 4,07 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,67-2,28 (m, 6,4H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,98-1,23 (m, 47H, CH₂CH₂COO, C(CH₃)₂, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 28.000$ g/mol; $MJM_n = 2,09$

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,58 dL/g.

30 DSC: k 78 lc 90-95 i.

Polarisationsmikroskopie: k 88 n 100-104 i

LC-Weichsegment 23: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), Bisphenol A und 2,2-Dimethylglutarsäuredichlorid

35 Ansatz:

2,111 g (2,99 mmol) 11-Me

0,461 g (2,02 mmol) Bisphenol A

0,954 g (4,84 mmol) 2,2-Dimethylglutarsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

22 ml_ Chloroform

Fällen aus 400 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,6 g (82% d. Th.) als weißer, klebriger Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,23-7,05 (m, 5,1 H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 5,5H, ArHn_{Me}, ArH), 6,71 (m, 0,53H, ArH), 4,05 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,70-2,23 (m, 5,9H, CH₂COO, ArCH₃), 2,07-1,15 (m, 5OH, CH₂CH₂COO, CH₂, C(CH₃)₂).

10 GPC (THF): $M_n = 7.100$ g/mol; $MJM_n = 1,92$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,18 dL/g.

DSC: k 50-70 lc, i.

LC-Weichsegment 24a/b/c: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-

15 benzoyl]hydrochinon (11-Me), Bisphenol A und D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

24a) n (11-Me) : Bisphenol A = 9:1

Ansatz:

3,170 g (4,50 mmol) 11-Me

0,115 g (0,50 mmol) Bisphenol A

20 1,128 g (4,88 mmol) D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

27 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 20 ml_ Chloroform, Fällen aus 500 ml_ MeOH

Ausbeute: 4,0 g (99% d. Th.) als rot-brauner Feststoff

25 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,36-7,25 (m, 6H, PhH), 7,23-7,04 (m, 3,5H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 4H, ArHn_{Me}, ArH), 4,15-3,99 (m, 9H, ArOCH₂, COOCH₂, PhCH), 3,20 (dd, 1H, PhCHCH₂), 2,68 (dd, 1H, PhCHCH₂), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,83 (m, 4H, CH₂), 1,70-1,15 (m, 34H, CH₂, C(CH₃)₂).

30 GPC (THF): $M_n = 35.900$ g/mol; $MJM_n = 2,28$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,65 dL/g.

DSC: k 77 lc 105.

24b) n (11-Me) : Bisphenol A = 3:2

35 Ansatz:

2,116 g (3,00 mmol) 11-Me

0,458 g (2,01 mmol) Bisphenol A

1,125 g (4,87 mmol) D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

24 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 20 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 3,0 g (90% d. Th.) als braun-oranger Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,45-7,25 (m, 8H, PhH), 7,24-6,68 (m, 11,5H, ArHn_{Me}, ArH), 4,46-4,02 (m, 9,6H, ArOCH₂, COOCH₂, PhCH), 3,56-2,60 (m, 3H, PhCHCH₂, PhCHCH₂), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,82 (m, 4H, CH₂), 1,72-1,15 (m, 36H, CH₂, C(CH₃)₂).

10 GPC (THF): $M_n = 12.600$ g/mol; $MJM_n = 2,02$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,39 dL/g.

DSC: g 17 k 45-65 lc, i.

Polarisationsmikroskopie: k 60 n 72 i.

15 24c n (11-Me) : Bisphenol A = 1:1

Ansatz:

1,762 g (2,50 mmol) 11-Me

0,572 g (2,51 mmol) Bisphenol A

1,122 g (4,86 mmol) D,L-Phenylbernsteinsäuredichlorid

20 0,9 ml_ Pyridin

22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 10 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,7 g (87% d. Th.) als roter Feststoff

Charakterisierung:

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,45-7,25 (m, 9H, PhH), 7,24-6,67 (m, 14H, ArHn_{Me}, ArH), 4,45-3,98 (m, 9,8H, ArOCH₂, COOCH₂, PhCH), 3,56-2,60 (m, 3,3H, PhCHCH₂, PhCHCH₂), 2,25 (s, 3H, ArCH₃), 1,83 (m, 4H, CH₂), 1,72-1,15 (m, 38H, CH₂, C(CH₃)₂).

GPC (THF): $M_n = 12.700$ g/mol; $MJM_n = 2,05$.

30 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,27 dL/g.

DSC: g 21 k 40-70 lc, i.

LC-Weichsegment 25: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(11-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), Hydrochinon und Adipinsäuredichlorid

35 Ansatz:

2,118 g (3,00 mmol) 11-Me

0,221 g (2,01 mmol) Hydrochinon

0,892 g (4,87 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

20 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 20 ml_ Chloroform, Fällern aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,6 g (90% d. Th.) als weißer Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,21-7,05 (m, 5H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 4H, ArHn_{Me}), 6,92 (m, 0,26H, ArH), 6,79 (m, 0,19H, ArH), 4,06 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,68-2,28 (m, 6,3H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,91-1,22 (m, 43H, CH₂CH₂COO, CH₂).

10 GPC (THF): $M_n = 17.800$ g/mol; $MJM_n = 1,95$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,28 dL/g.

DSC: k 91 lc 129 i.

LC-Weichsegment 26: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-

15 benzoyl]hydrochinon (11-Me), 2-Methoxyhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

2,115 g (3,00 mmol) 11-Me

0,279 g (1,99 mmol) 2-Methoxyhydrochinon

0,890 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid

20 0,9 ml_ Pyridin

20 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 35 ml_ Chloroform, Fällern aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,7 g (92% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,20-6,95 (m, 7,5H, ArHn_{Me}, ArH), 6,73-6,65 (m, 1H, ArH), 4,06 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 3,78 (m, 2H, OCH₃), 2,69-2,28 (m, 6,4H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,91-1,22 (m, 43H, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 28.400$ g/mol; $MJM_n = 2,16$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,36 dL/g.

30 DSC: k 87 lc 116 i.

LC-Weichsegment 27: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-

benzoyl]hydrochinon (11-Me), 2-fer/t-Butylhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

35 2,116 g (3,00 mmol) 11-Me

0,334 g (2,01 mmol) 2-fer/t-Butylhydrochinon

0,885 g (4,83 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 mL Pyridin

22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 10 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,3 g (77% d. Th.) als weißer, pulverförmiger Feststoff

Charakterisierung:

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,20-6,61 (m, 8H, ArHn_{Me}, ArH), 4,06 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,67-2,28 (m, 5,8H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,92-1,20 (m, 47H, CH₂CH₂COO, CH₂, C(CH₃)₃).

GPC (THF): M_n = 10.500 g/mol; MJM_n = 1,80.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,25 dL/g.

- 10 DSC: k 89 lc 104 i.

LC-Weichsegment 28: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester und Adipinsäuredichlorid

- 15 Ansatz:

2,117 g (3,00 mmol) 11-Me

0,463 g (2,01 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester

0,890 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

- 20 22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,4 g (77% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,23 (m, 1,3H, ArH), 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,26-7,06 (m, 7,3H, ArHn_{Me}, ArH), 6,98 (m, 4H, ArHn_{Me}), 4,07 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,75-2,28 (m, 6,3H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,98-1,23 (m, 45H, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): M_n = 33.100 g/mol; MJM_n = 2,03.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,31 dL/g.

DSC: k 80-90 lc 158 i.

- 30

LC-Weichsegment 29: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch) und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

- 35 2,118 g (3,00 mmol) 11-Me

0,235 g (2,02 mmol) 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch)

0,888 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 mL Pyridin

20 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 7 ml_ Chloroform, Fälln aus 420 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,8 g (97% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH) 4,86 (m, 1H, CHOCO), 4,06 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,32 (m, 6,3H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 2,00-1,23 (m, 48H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 30.100$ g/mol; $MJM_n = 2,02$.

- 10 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,57 dL/g.

DSC: k 75-87 lc 106 i.

LC-Weichsegment 30: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), 1,5-Dihydroxynaphthalin und Adipinsäuredichlorid

- 15 Ansatz:

2,118 g (3,00 mmol) 11-Me

0,320 g (2,00 mmol) 1,5-Dihydroxynaphthalin

0,888 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

- 20 22 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 30 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,8 g (94% d. Th.) als beiges, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

- 25 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_{Me}), 7,78 (m, 1,1H, ArH), 7,49 (m, 1,1H, ArH), 7,30 (m, 1,1H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArHn_{Me}), 7,14 (d, 1H, ArHn_{Me}), 7,09 (dd, 1H, ArHn_{Me}), 6,98 (m, 4H, ArHn_{Me}) 4,07 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,92-2,72 (m, 2,2H, CH_2COO), 2,47-2,28 (m, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 2,10-1,22 (m, 42H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 24.600$ g/mol; $MJM_n = 2,29$.

- 30 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,58 dL/g.

DSC: g 15 k 89 lc 122 i.

LC-Weichsegment 31: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), 4,4'-Sulfonyldiphenol und Adipinsäuredichlorid

- 35 Ansatz:

2,115 g (3,00 mmol) 11-Me

0,498 g (1,99 mmol) 4,4'-Sulfonyldiphenol

0,892 g (4,87 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

23 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 35 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 3,0 g (95% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

5 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArHn_Me), 7,97 (m, 2,5H, ArH), 7,25 (m, 2,5H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArHn_Me), 7,14 (d, 1H, ArHn_Me), 7,08 (dd, 1H, ArHn_Me), 6,98 (m, 4H, ArHn_Me), 4,06 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,61 (m, 2,4H, CH_2COO), 2,34 (m, 4H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,93-1,21 (m, 44H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).

10 GPC (THF): $M_n = 38.800$ g/mol; $MJM_n = 2,00$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,34 dL/g.

DSC: k 65 lc 85-105 i.

LC-Weichsegment 32: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-

15 benzoyl]hydrochinon (11-Me), Poly(ϵ -caprolacton) (OH-terminiert, $M_n \sim 530$ g/mol) und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

2,117 g (3,00 mmol) 11-Me

1,056 g (1,99 mmol) Poly(ϵ -caprolacton), OH-terminiert

20 0,889 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

25 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 35 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 3,5 g (94% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

25 Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,23 (m, 2,5H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4,06 (m, 12,8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,69 (m, 2,5H, $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,33 (m, 11,2H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 1,91-1,23 (m, 58H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).

30 GPC (THF): $M_n = 40.000$ g/mol; $MJM_n = 2,40$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,83 dL/g.

DSC: k 70-90 lc, i.

LC-Weichsegment 33: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-

35 benzoyl]hydrochinon (11-Me), Poly(ethylenglycol) (OH-terminiert, $M_n \sim 200$ g/mol) und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

2,114 g (3,00 mmol) 11-Me

0,443 g (2,01 mmol) Poly(ethylenglycol), OH-terminiert

0,888 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

22 ml_ Chloroform

5 Fällern aus 400 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,8 g (91 % d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,23 (m, 2H, COOCH₂CH₂O), 4,06 (m, 8H, A-
10 rOCH₂, COOCH₂), 3,76-3,60 (m, 6,8H, CH₂CH₂O), 2,33 (m, 6H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,91-1,23 (m, 44H, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 19.300$ g/mol; $MJM_n = 2,02$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,43 dL/g.

DSC: k 90 l_c 95-100 i.

15

LC-Weichsegment 34: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(1-hydroxyundecyloxy)-benzoyl]hydrochinon (11-Me), Poly(dimethylsiloxan) (Carbinol-terminiert, $M_n \sim 600-850$ g/mol) und Glutarsäuredichlorid

Ansatz:

20 3,523 g (5,00 mmol) 11-Me

4,639 g (5,00 mmol) Poly(dimethylsiloxan), Carbinol-terminiert

1,625 g (9,61 mmol) Glutarsäuredichlorid

1,7 ml_ Pyridin

51 ml_ Chloroform

25 Fällern aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 6,2 g (68% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,05 (m, 10H, ArOCH₂, COOCH₂), 3,60 (t,
30 0,3OH, CH₂OH), 2,37 (t, 5,7H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 2,01-1,22 (m, 42H, CH₂CH₂COO, CH₂), 0,53 (m, 2H, SiCH₂), 0,07 (m, 36H, SiCH₃).

GPC (THF): $M_n = 22.400$ g/mol; $MJM_n = 2,08$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,34 dL/g.

DSC: k 69 l_c 100 i.

35 Polarisationsmikroskopie: k 81 n 100-109 i

2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoyl]hydrochinon (6-Me) als Mesogen

LC-Weichsegment 35: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)-benzoyl]hydrochinon (6-Me), Bisphenol A und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

- 1,695 g (3,00 mmol) 6-Me
- 5 0,459 g (2,01 mmol) Bisphenol A
- 0,889 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid
- 0,9 ml_ Pyridin
- 19 ml_ Chloroform
- Verdünnen mit 30 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH
- 10 Ausbeute: 2,4 g (89% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff
- Charakterisierung:
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$), 7,34-6,80 (m, 12H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$, ArH), 6,72 (m, 0,17H, ArH), 4,08 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,67-2,23 (m, 9H, CH_2COO , ArCH_3), 2,05-1,26 (m, 26H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, CH_2).
- 15 GPC (THF): $M_n = 24.000$ g/mol; $MJM_n = 2,28$.
- η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,35 dL/g.
- DSC: g 12 k 105 lc, i.

LC-Weichsegment 36: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)-benzoyl]hydrochinon (6-Me), 2-Methoxyhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

- 20 Ansatz:
- 1,694 g (3,00 mmol) 6-Me
- 0,279 g (1,99 mmol) 2-Methoxyhydrochinon
- 0,887 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid
- 25 0,9 ml_ Pyridin
- 19 ml_ Chloroform
- Verdünnen mit 30 ml_ Chloroform, Fälln aus 600 ml_ MeOH
- Ausbeute: 2,3 g (92% d. Th.) als weißer, faserförmiger Feststoff
- Charakterisierung:
- 30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$), 7,20-6,95 (m, 8,1 H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$, ArH), 6,73-6,65 (m, 1,2H, ArH), 4,08 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,78 (m, 2H, OCH_3), 2,71-2,28 (m, 7H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,99-1,36 (m, 25H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).
- GPC (THF): $M_n = 27.300$ g/mol; $MJM_n = 2,13$.
- η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,32 dL/g.
- 35 DSC: k 107 lc 140 i.

LC-Weichsegment 37: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)-benzoyl]hydrochinon (6-Me), 2-fer/t-Butylhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

1,694 g (3,00 mmol) 6-Me

0,332 g (2,00 mmol) 2-fe/t-Butylhydrochinon

0,884 g (4,83 mmol) Adipinsäuredichlorid

5 0,9 ml_ Pyridin

20 ml_ Chloroform

Fällen aus 360 ml_ MeOH

Ausbeute: 1,8 g (70% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,15 (m, 4H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$), 7,20-6,61 (m, 8,6H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$, ArH), 4,08 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,89-2,27 (m, 6H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,92-1,28 (m, 26H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

GPC (THF): $M_n = 9.500$ g/mol; $MJM_n = 1,98$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,22 dL/g.

15 DSC: g 10 k 116 lc, i.

LC-Weichsegment 38: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)-benzoyl]hydrochinon (6-Me), 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester und Adipinsäuredichlorid

20 Ansatz:

1,697 g (3,00 mmol) 6-Me

0,460 g (2,00 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester

0,884 g (4,83 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

25 20 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fällen aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,6 g (97% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,23 (m, 1,4H, ArH), 8,16 (m, 4H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$), 7,26-7,06 (m, 7H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$, ArH), 6,98 (m, 4H, $\text{ArH}_{6\text{-Me}}$), 4,09 (m, 8H, ArOCH_2 , COOCH_2), 2,75-2,29 (m, 6,3H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 2,00-1,34 (m, 23H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, CH_2).

GPC (THF): $M_n = 27.100$ g/mol; $MJM_n = 1,94$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,27 dL/g.

DSC: k 116 lc 200-220 i.

35

LC-Weichsegment 39: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)-benzoyl]hydrochinon (6-Me), 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch) und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

1,688 g (2,99 mmol) 6-Me

0,241 g (2,07 mmol) 1,4-Cyclohexandiol (Isomerenmischung)

0,891 g (4,87 mmol) Adipinsäuredichlorid

5 0,9 ml_ Pyridin

19 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 20 ml_ Chloroform, Fällung aus 570 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,0 g (81 % d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

10 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH) 4,86 (m, 1,2H, CHOCO), 4,08 (m, 8H, ArOCH₂, COOCH₂), 2,33 (m, 6,4H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 2,01-1,36 (m, 28H, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 27.000$ g/mol; $MJM_n = 2,07$.

15 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,46 dL/g.

DSC: k 112 lc 123 i.

LC-Weichsegment 40: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(6-hydroxyhexyloxy)benzoyl]-hydrochinon (6-Me), 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethyloxy)benzoyl]hydrochinon (2-

20 Me) und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

0,728 g (1,29 mmol) 6-Me

0,583 g (1,29 mmol) 2-Me

0,458 g (2,50 mmol) Adipinsäuredichlorid

25 0,3 ml_ Pyridin

12 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 5 ml_ Chloroform, Fällung aus 280 ml_ MeOH

Ausbeute: 1,5 g (94% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

30 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH_{6-Me}, ArH_{2-Me}), 7,21-7,05 (m, 3H, ArH_{6-Me}, ArH_{2-Me}), 6,99 (m, 4H, ArH_{6-Me}, ArH_{2-Me}), 4,48 (m, 2H, COOCH₂), 4,26 (m, 2H, Ar_{2-Me}OCH₂), 4,18 (t, 0,2H, OCH₂CH₂OH), 4,07 (m, 4H, Ar_{6-Me}OCH₂, COOCH₂), 2,45-2,28 (m, 4H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, Ar_{6-Me}CH₃, Ar_{2-Me}CH₃), 1,84 (m, 2H, CH₂), 1,68 (m, 6H, CH₂CH₂COO, CH₂), 1,59-1,37 (m, 4H, CH₂).

35 GPC (THF): $M_n = 14.800$ g/mol; $MJM_n = 2,59$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,37 dL/g.

DSC: g 19 lc 170 i.

2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]hydrochinon (2-Me) als Mesogen

LC-Weichsegment 41: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), Bisphenol A und Adipinsäuredichlorid

5 Ansatz:

1,355 g (2,99 mmol) 2-Me

0,456 g (2,00 mmol) Bisphenol A

0,888 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

10 15 ml_ Chloroform

Fällen aus 280 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,2 g (94% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$), 7,25-6,93 (m, 12H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$, ArH), 6,72 (m, 0,24H, ArH), 4,47 (m, 3,7H, COOCH_2), 4,26 (m, 3,7H, ArOCH_2), 4,18 (m, 0,16H, ArOCH_2), 4,02 (m, 0,17H, CH_2OH), 2,66-2,34 (m, 6,2H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 1,91-1,58 (m, 10H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

GPC (THF): $M_n = 9.100$ g/mol; $MJM_n = 2,43$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,27 dL/g.

20 DSC: g 49 k.

LC-Weichsegment 42: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 2-Methoxyhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

25 1,356 g (3,00 mmol) 2-Me

0,284 g (2,03 mmol) 2-Methoxyhydrochinon

0,884 g (4,83 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

15 ml_ Chloroform

30 Fällen aus 280 ml_ MeOH

Ausbeute: 1,7 g (78% d. Th.) als weißer, klebriger Feststoff

Charakterisierung:

35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$), 7,20-6,95 (m, 7,7H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$, ArH), 6,73-6,64 (m, 1,2H, ArH), 4,47 (m, 3,7H, COOCH_2), 4,26 (m, 3,7H, ArOCH_2), 4,18 (m, 0,27H, ArOCH_2), 4,02 (m, 0,29H, CH_2OH), 3,78 (m, 2H, OCH_3), 2,71-2,28 (m, 6,2H, CH_2COO), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,95-1,64 (m, 6,3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

GPC (THF): $M_n = 7.700$ g/mol; $MJM_n = 2,47$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,22 dL/g.

DSC: g 36 lc 100-120 i.

LC-Weichsegment 43: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 2-*tert*-Butylhydrochinon und Adipinsäuredichlorid

5 Ansatz:

1,355 g (2,99 mmol) 2-Me

0,332 g (2,00 mmol) 2-*tert*-Butylhydrochinon

0,886 g (4,84 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

10 18 ml_ Chloroform

Fällen aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 1,7 g (77% d. Th.) als weißer, klebriger Feststoff

Charakterisierung:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$), 7,20-6,61 (m, 8,3H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$, ArH), 4,47 (m, 4H, COOCH_2), 4,26 (m, 4H, ArOCH_2), 2,67-2,28 (m, 5,7H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 1,92-1,65 (m, 5,3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1,34 (m, 3,7H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

GPC (THF): $M_n = 6.400$ g/mol; $MJM_n = 2,01$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,19 dL/g.

DSC: g 36 lc 80-95 i.

20

LC-Weichsegment 44: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester und Adipinsäuredichlorid

Ansatz:

25 1,357 g (3,00 mmol) 2-Me

0,461 g (2,00 mmol) 4-Hydroxybenzoesäure-4-hydroxyphenylester

0,891 g (4,87 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

18 ml_ Chloroform

30 Verdünnen mit 40 ml_ Chloroform, Fällen aus 600 ml_ MeOH

Ausbeute: 2,2 g (94% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 5,4H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$, ArH), 7,35-6,86 (m, 11H, $\text{ArH}_{2-\text{Me}}$, ArH), 4,47 (m, 4H, COOCH_2), 4,26 (m, 4H, ArOCH_2), 2,80-2,30 (m, 6,6H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 2,02-1,56 (m, 6,5H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).

GPC (THF): $M_n = 13.900$ g/mol; $MJM_n = 2,03$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,21 dL/g.

DSC: g 38 lc 205-220 i.

LC-Weichsegment 45: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch) und Adipinsäuredichlorid
Ansatz:

- 5 1,361 g (3,01 mmol) 2-Me
0,234 g (2,01 mmol) 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch)
0,886 g (4,84 mmol) Adipinsäuredichlorid
0,9 ml_ Pyridin
17 ml_ Chloroform
- 10 Verdünnen mit 5 ml_ Chloroform, Fälln aus 440 ml_ MeOH
Ausbeute: 1,7 g (80% d. Th.) als weißer Feststoff
Charakterisierung:
¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,01 (m, 4H, ArH), 4,85 (m, 1,2H, CHOCO), 4,47 (m, 3,9H, COOCH₂), 4,26 (m, 3,8H, ArOCH₂), 4,18 (m, 0,2OH, ArOCH₂), 4,02 (m, 0,16H, CH₂OH), 2,47-2,27 (m, 6,3H, CH₂COO), 2,23 (s, 3H, ArCH₃), 2,01-1,44 (m, 11H, CH₂CH₂COO, CH₂).
- 15 GPC (THF): $M_n = 15.000$ g/mol; $MJM_n = 2,03$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,39 dL/g.
- 20 DSC: g 30 lc 80-95 i.
Polarisationsmikroskopie: lc 111-125 i.

LC-Weichsegment 46: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch) und Glutarsäuredichlorid

- 25 Ansatz:
1,358 g (3,00 mmol) 2-Me
0,231 g (1,99 mmol) 1,4-Cyclohexandiol (Isomerengemisch)
0,822 g (4,84 mmol) Glutarsäuredichlorid
0,9 ml_ Pyridin
- 30 16 ml_ Chloroform
Fälln aus 300 ml_ MeOH
Ausbeute: 2,0 g (97% d. Th.) als rosa-weißer Feststoff
Charakterisierung:
¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,01 (m, 4H, ArH), 4,86 (m, 1,2H, CHOCO), 4,48 (m, 3,8H, COOCH₂), 4,26 (m, 3,8H, ArOCH₂), 4,18 (m, 0,2OH, ArOCH₂), 4,02 (m, 0,17H, CH₂OH), 2,50-2,30 (m, 6,1 H, CH₂COO), 2,23 (s, 3H, ArCH₃), 2,05-1,45 (m, 7,9H, CH₂CH₂COO, CH₂).
- 35

GPC (THF): $M_n = 10.100$ g/mol; $MJM_n = 2,17$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,30 dL/g.

DSC: g 34 lc 75 i.

- 5 LC-Weichsegment 47: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), 1,5-Dihydroxynaphthalin und Adipinsäuredichlorid
- Ansatz:
- 1,357 g (3,00 mmol) 2-Me
0,322 g (2,01 mmol) 1,5-Dihydroxynaphthalin
- 10 0,887 g (4,85 mmol) Adipinsäuredichlorid
0,9 ml_ Pyridin
17 ml_ Chloroform
- Verdünnen mit 10 ml_ Chloroform, Fällern aus 600 ml_ MeOH
Ausbeute: 2,1 g (95% d. Th.) als oranger Feststoff
- 15 Charakterisierung:
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, $\text{ArH}_{2\text{-Me}}$), 7,77 (m, 1,2H, ArH), 7,49 (m, 1,1H, ArH), 7,29 (m, 1,2H, ArH), 7,19 (d, 1H, $\text{ArH}_{2\text{-Me}}$), 7,14 (d, 1H, $\text{ArH}_{2\text{-Me}}$), 7,09 (dd, 1H, $\text{ArH}_{2\text{-Me}}$), 7,01 (m, 4H, $\text{ArH}_{2\text{-Me}}$), 4,47 (m, 4H, COOCH_2), 4,26 (m, 4H, ArOCH_2), 2,95-2,72 (m, 2,2H, CH_2COO), 2,57-2,28 (m, 4,3H, CH_2COO), 2,23 (s, 3H, ArCH_3), 2,12-2,00 (m, 6,2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$).
- GPC (THF): $M_n = 11.700$ g/mol; $MJM_n = 2,25$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,30 dL/g.
DSC: g 40 k 121 lc 128 i.
- 25 LC-Weichsegment 48: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), Poly(ϵ -caprolacton) (OH-terminiert, $M_n \sim 530$ g/mol) und Adipinsäuredichlorid
- Ansatz:
- 1,357 g (3,00 mmol) 2-Me
- 30 1,059 g (2,00 mmol) Poly(ϵ -caprolacton), OH-terminiert
0,889 g (4,86 mmol) Adipinsäuredichlorid
0,9 mL Pyridin
22 mL Chloroform
- Verdünnen mit 25 mL Chloroform, Fällern aus 600 mL MeOH
- 35 Ausbeute: 2,2 g (75% d. Th.) als weißer Feststoff
- Charakterisierung:
- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,17 (d, 1H, ArH), 7,12 (d, 1H, ArH), 7,07 (dd, 1H, ArH), 7,00 (m, 4H, ArH), 4,47 (m, 3,8H, COOCH_2), 4,24 (m, 6,2H, A-

rOCH₂, COOCH₂CH₂O), 4,07 (m, 4,7H, COOCH₂), 3,68 (m, 2,4H, COOCH₂CH₂O), 2,33 (m, 11H, CH₂COO), 2,23 (s, 3H, ArCH₃), 1,79-1,29 (m, 2OH, CH₂CH₂COO, CH₂).

GPC (THF): $M_n = 19.000$ g/mol; $MJM_n = 2,18$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,47 dL/g.

5 DSC: k 105-120 lc, i.

LC-Weichsegment 49: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-(2-hydroxyethoxy)benzoyl]-hydrochinon (2-Me), Poly(ethylenglycol) (OH-terminiert, $M_n \sim 200$ g/mol) und Adipinsäuredichlorid

10 Ansatz:

1,359 g (3,00 mmol) 2-Me

0,439 g (1,99 mmol) Poly(ethylenglycol), OH-terminiert

0,881 g (4,81 mmol) Adipinsäuredichlorid

0,9 ml_ Pyridin

15 18 ml_ Chloroform

Verdünnen mit 11 ml_ Chloroform, Fälln aus 610 ml_ MeOH

Ausbeute: 1,7g (73% d. Th.) als weißer Feststoff

Charakterisierung:

1H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,13 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 7,01 (m, 4H, ArH), 4,47 (m, 3,6H, COOCH₂), 4,24 (m, 6,2H, ArOCH₂, COOCH₂CH₂O), 4,18 (m, 0,31 H, ArOCH₂), 4,02 (m, 0,41 H, CH₂OH), 3,76-3,60 (m, 7,3H, CH₂CH₂O), 2,38 (m, 6,2H, CH₂COO), 2,24 (s, 3H, ArCH₃), 1,68 (m, 6,6H, CH₂CH₂COO).

20 GPC (THF): $M_n = 8.000$ g/mol; $MJM_n = 2,29$.

25 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,27 dL/g.

DSC: k 110 lc 120 i.

D) Polysiloxan-basierte Weichsegmente mit Alkenyl-modifizierten Mesogenen

30 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das entsprechende Alkenyl-modifizierte Mesogen wurde unter Inertgas in Toluol bei 60 °C gelöst. Anschließend wurden ein geeignetes Terminationsreagenz, Karstedt-Katalysator (0,1 M Lösung in Xylol) sowie Bis-Hydrid-endgruppenfunktionalisiertes Poly(dimethylsiloxan) (H-PDMS-H, $M_n \sim 580$ g/mol) unter Inertgas zudosiert und die Reaktionslösung bei 60 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz der Si-H-Gruppen (IR: Abwesenheit der $\nu(\text{Si-H})$ -Bande bei ca. 2140 cm⁻¹) wurde das Lösemittel bei 60 °C im Vakuum entfernt und das erhaltene Produkt bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Weichsegmente

LC-Weichsegment 50: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)-

5 benzoyl]hydrochinon, H-PDMS-H und Allylalkohol

Ansatz:

0,8413 g (1,50 mmol) 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon

59,1 μL (0,76 mmol) Allylalkohol10 μL Karstedt-Katalysator-Lösung

10 1,161 g (2,00 mmol) H-PDMS-H

12 mL Toluol

Ausbeute: 1,8 g (88% d. Th.) gelblich-weißer, wachsartiger Feststoff

Charakterisierung:

15 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,09 (m, 4H, ArOCH_2), 3,64-3,45 (m, 8,4H, CH_2OCH_2 , CH_2OH), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,92 (m, 4H, CH_2), 1,77 (m, 4H, CH_2), 1,62 (m, 1H, CH_2), 1,01 (m, 4H, SiCH_2), 0,55 (m, 0,4H, SiCH_2), 0,09 (m, 6OH, SiCH_3).

GPC (THF): $M_n = 20.300$ g/mol; $MJM_n = 3,49$. η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,23 dL/g.

20 DSC: Ic 29 i.

LC-Weichsegment 51: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]-

hydrochinon, H-PDMS-H und 4-Vinyloxybutan-1-ol

Ansatz:

25 7,387 g (13,18 mmol) 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon

0,767 g (0,66 mmol) 4-Vinyloxybutan-1-ol

88,5 μL Karstedt-Katalysator-Lösung

10,271 g (17,71 mmol) H-PDMS-H

10 mL Toluol

30 Ausbeute: 18,1 g (98% d. Th.) gelb-weißer, wachsartiger Feststoff

Charakterisierung:

35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,18 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,09 (m, 4H, ArOCH_2), 3,64 (m, 0,7H, CH_2OH), 3,51 (m, 9,7H, CH_2OCH_2), 2,24 (s, 3H, ArCH_3), 1,92 (m, 4H, CH_2), 1,77 (m, 4H, CH_2), 1,68 (m, 1,4H, CH_2), 1,01 (m, 4,6H, SiCH_2), 0,09 (m, 63H, SiCH_3).

GPC (THF): $M_n = 12.700$ g/mol; $MJM_n = 3,12$. η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,14 dL/g.

DSC: Ic 20-40 i.

LC-Weichsegment 52: Reaktion von 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]-hydrochinon, H-PDMS-H und Allylalkohol

Ansatz:

- 5 0,927 g (1,80 mmol) 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]hydrochinon
 27,3 μ L (0,40 mmol) Allylalkohol
 55 μ L Karstedt-Katalysator-Lösung
 1.160 g (2,00 mmol) H-PDMS-H
 12 mL Toluol
- 10 Ausbeute: 1,8 g (93% d. Th.) braunes, viskoses Öl
 Charakterisierung:
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,17 (m, 4H, ArH), 7,25 (m, 1H, ArH), 7,13 (m, 2H, ArH), 7,00 (m, 4H, ArH), 4,06 (m, 3,6H, ArOCH_2), 3,60 (m, 0,2H, CH_2OH), 1,86 (m, 4H, CH_2), 1,55 (m, 4,6H, CH_2), 1,38 (s, 9H, $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$), 0,62 (m, 3,3H, SiCH_2), 0,56 (m, 0,2H, SiCH_2), 0,08 (m, 52H, SiCH_3).
 GPC (THF): $M_n = 14.100$ g/mol; $MJM_n = 3,56$.
 η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,17 dL/g.
 DSC: g -40- -20 lc, i.
 Polarisationsmikroskopie: -70-80 i

20

LC-Weichsegment 53a/b: Reaktion von 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon, 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]-hydrochinon, H-PDMS-H und Allylalkohol

- 53a) n (2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon) : n (2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]-hydrochinon) = 1:1

Ansatz:

- 0,505 g (0,90 mmol) 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon
 0,462 g (0,90 mmol) 2-*tert*-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]hydrochinon
 27,3 μ L (0,40 mmol) Allylalkohol
- 30 55 μ L Karstedt-Katalysator-Lösung
 1.161 g (2,00 mmol) H-PDMS-H
 12 mL Toluol
- Ausbeute: 1,9 g (95% d. Th.) bräunlicher, wachsartiger Feststoff
- Charakterisierung:
- 35 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,26-6,93 (m, 7H, ArH), 4,06 (m, 4H, ArOCH_2), 3,51 (m, 4H, CH_2OCH_2 , CH_2OH), 2,24 (s, 1,4H, ArCH_3), 2,00-1,75 (m, 6H, CH_2), 1,55 (m, 2H, CH_2), 1,37 (s, 4,5H, $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$), 1,01 (m, 1,6H, SiCH_2), 0,62 (m, 1,6H, SiCH_2), 0,09 (m, 57H, SiCH_3).

GPC (THF): $M_n = 34.900$ g/mol; $MJM_n = 7,78$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,38 dL/g.

DSC: g -33 lc 2-6 i.

Polarisationsmikroskopie: n 45 i

5

53b) n (2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon) : n (2-tert-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]-hydrochinon) = 7:2

Ansatz:

0,786 g (1,40 mmol) 2-Methyl-1,4-bis[4-((4-vinyloxy)butyloxy)benzoyl]hydrochinon

10 0,207 g (0,40 mmol) 2-tert.-Butyl-1,4-bis[4-(3-butenyloxy)benzoyl]hydrochinon

27,3 μ L (0,40 mmol) Allylalkohol

55 μ L Karstedt-Katalysator-Lösung

1,159 g (2,00 mmol) H-PDMS-H

12 mL Toluol

15 Ausbeute: 1,8 g (89% d. Th.) bräunlicher, wachsartiger Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,26-6,93 (m, 7H, ArH), 4,08 (m, 4H, ArOCH_2), 3,51 (m, 6H, CH_2OCH_2 , CH_2OH), 2,24 (s, 2,3H, ArCH_3), 2,00-1,75 (m, 7H, CH_2), 1,54 (m, 1,5H, CH_2), 1,38 (s, 2H, $\text{ArC}(\text{CH}_3)_3$), 1,01 (m, 2,7H, SiCH_2), 0,62 (m,

20 0,8H, SiCH_2), 0,09 (m, 5 1H, SiCH_3).

GPC (THF): $M_n = 39.000$ g/mol; $MJM_n = 7,00$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,47 dL/g.

DSC: g -40 lc 27 i.

Polarisationsmikroskopie: n 45 i

25

III. Herstellung von segmentierten Polyurethan-Multiblockcopolymeren

A) Polyester- bzw. Polycarbonat-basierte Mesogen-haltige Weichsegmente

30 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das jeweilige Weichsegment wurde bei 50 °C in einer Inertgasatmosphäre in Chloroform gelöst. Nach Zusatz von Dibutylzinndilaurat und einer Lösung des entsprechenden Diisocyanats wird 1 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde der Kettenverlängerer zugegeben und weitere 18-22 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in

35 Methanol gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Multiblockcopolymere

Ansatz:

2,253 g Polyester-basiertes LC-Weichsegment

5 0,222 g (0,89 mmol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

18-22 mg Dibutylzinndilaurat

0,064 g (0,71 mmol) 1,4-Butandiol

23 ml Chloroform

Verdünnen mit 35 ml Chloroform, Fällern aus 600 ml Methanol

10 Ausbeute: 2,3 g (91 % d. Th.) weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃): δ / ppm = 8,16 (m, 4H, ArH), 7,19 (d, 1H, ArH), 7,14 (d, 1H, ArH), 7,08 (dd, 1H, ArH), 6,98 (m, 4H, ArH), 4,25-4,00 (m, 8,5H, ArOCH₂, COOCH₂), 3,88 (m, 0,16H, ArCH₂), 2,32 (m, 4H, CH₂COO), 2,25 (s, 3H, ArCH₃), 1,93-1,20 (m, 44H, CH₂CH₂COO, CH₂).

15

GPC (THF): $M_n = 71.800$ g/mol; $MJM_n = 2,08$. η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,98 dL/g.

DSC: k 98 l c 134 i.

20 B) Polysiloxan-basierte Mesogen-haltige Weichsegmente

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das jeweilige Weichsegment wurde in einer Inertgasatmosphäre in einem Lösemittelgemisch aus Toluol und N,N-Dimethylacetamid (1:1 v/v) bei 50 °C gelöst. Nach Zusatz von Dibutylzinndilaurat und einer Lösung des entsprechenden Diisocyanats wurde 1 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wurde der Kettenverlängerer zugegeben und weitere 18-22 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde in Methanol gegossen, der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum bei 50 °C getrocknet.

30

2. Nach allgemeiner Arbeitsvorschrift hergestellte Multiblockcopolymere

Ansatz:

14,179 g Polysiloxan-basiertes LC-Weichsegment

35 3,430 g (13,70 mmol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat

70-90 mg Dibutylzinndilaurat

0,839 g (9,30 mmol) 1,4-Butandiol

94 mL Toluol

94 ml_ N,N-Dimethylacetamid

Ausbeute: 9,4 g (51 % d. Th.) weißer, faserförmiger Feststoff

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_6): δ / ppm = 8,61 (m, 1,3H, NH), 8,13 (m, 4H, ArH), 7,36 (m, 3,6H, ArH), 7,30-6,95 (m, 11H, ArH), 4,1 1 (m, 7,3H, ArOCH_2 , COOCH_2), 3,83 (m, 2,5H, ArCH_2), 3,65-3,55 (m, 13H, CH_2OCH_2), 2,22 (s, 3H, ArCH_3), 2,00-1,50 (m, 7,5H, CH_2), 1,00 (m, 5,2H, SiCH_2), 0,12 (m, 63H, SiCH_3).

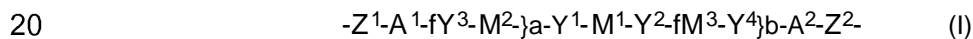
GPC (THF): $M_n = 25.000$ g/mol; $M/M_n = 5,51$.

η_{red} (0,25% w/w in NMP, 30 °C): 0,49 dL/g.

10 DSC: Ic 20-40 i; $T_m = 181$ °C.

Patentansprüche

1. Textiles Flächengebilde mit reversiblen Formgedächtnis, umfassend wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten.
- 5
2. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 1, wobei die flüssigkristallinen Segmente im Wesentlichen in der Hauptkette des Elastomers angeordnet sind.
3. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elastomer ausgewählt ist unter Polyurethanen, Polyharnstoffen, Polycarbonaten, Polyester und Polymeren, die difunktionelle Gruppen, die ausgewählt sind unter Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Carbonatgruppen und Estergruppen, enthalten, wobei wenigstens zwei Gruppen voneinander verschieden sind, und die flüssigkristalline Segmente umfassen.
- 10
4. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die flüssigkristallinen Segmente folgende Struktureinheiten I umfassen:
- 15



worin

Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander für O, S oder NR^1 stehen;

25

M^1 für eine mesogene Gruppe steht;

jedes M^2 und jedes M^3 jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für eine mesogene Gruppe oder für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest stehen, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatomhaltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können;

30

Y^1 für eine chemische Bindung, O, S, NR^3 , CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, $NR^3-C(O)$, C(O)- NR^3 , $NR^3-C(O)-NR^3$, $NR^3-C(O)-O$, O-C(O)- NR^3 , C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-C(O)-A-C(O)-O, $NR^3-C(O)-A-C(O)-O$, $NR^3-C(O)-A-C(O)-NR^3$, O-C(O)-A-C(O)- NR^3 , O-(CR⁴R⁵)_e-O, $NR^3-(CR^4R^5)_e-O$, O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , $NR^3-(CR^4R^5)_e-NR^3$, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-N $NR^3-(CR^4R^5)_e-O$, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e- NR^3 , C(O)-A-C(O)- $NR^3-(CR^4R^5)_e-NR^3$, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, O-C(O)-A-C(O)- NR^3 .

35

40

- $(\text{CR}^4\text{R}^5)_e\text{-O}$, $\text{O-C(O)-A-C(O)-O-(CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3$, $\text{O-C(O)-A-C(O)-NR}^3$ -
 $(\text{CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3$, $\text{NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-O-(CR}^4\text{R}^5)_e\text{-O}$, $\text{NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-NR}^3$ -
 $(\text{CR}^4\text{R}^5)_e\text{-O}$, $\text{NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-O-(CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3$, $\text{NR}^3\text{-C(O)-A-C(O)-NR}^3$ -
 $(\text{CR}^4\text{R}^5)_e\text{-NR}^3$, $(\text{CR}^6\text{R}^7)_f\text{-[O-(CR}^8\text{R}^9)_g\text{]h-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-[O-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{]r}[(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_r$
5 $\text{O}]_k\text{-(CR}^{14}\text{R}^{15})_t\text{O}$, $\text{O-(CR}^6\text{R}^7)_f\text{-[O-(CR}^8\text{R}^9)_g\text{]h-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-[O-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{]r}$ -
 $[(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_r\text{O}]_k\text{-(CR}^{14}\text{R}^{15})_t\text{O}$ oder $\text{NR}^3\text{-(CR}^6\text{R}^7)_f\text{-[O-(CR}^8\text{R}^9)_g\text{]h-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{-[O-SiR}^{10}\text{R}^{11}\text{]r}$ -
 $[(\text{CR}^{12}\text{R}^{13})_r\text{O}]_k\text{-(CR}^{14}\text{R}^{15})_t\text{O}$ steht;
- Y² für eine chemische Bindung, O, S, NR³, CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O,
 10 NR³-C(O), C(O)-NR³, NR³-C(O)-NR³, NR³-C(O)-O, O-C(O)-NR³, O-C(O)-A-
 C(O), NR³-C(O)-A-C(O), O-C(O)-A-C(O)-O, NR³-C(O)-A-C(O)-O, NR³-
 C(O)-A-C(O)-NR³, O-C(O)-A-C(O)-NR³, O-(CR⁴R⁵)_e-O, NR³-(CR⁴R⁵)_e-O, O-
 (CR⁴R⁵)_e-NR³, NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR³-
 (CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-
 15 NR³-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O, NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-
 C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-O, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-N R³,
 NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-O, NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-NR³, O-
 (CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-NR³, NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O)-NR³, O-
 (CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_rHSiR¹⁰R¹¹-O}, -SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O}h-(CR⁶R⁷)_f, O-
 20 (CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_rHSiR¹⁰R¹¹-O}, -SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O}h-(CR⁶R⁷)_fO
 oder O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_rHSiR¹⁰R¹¹-O}, -SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O}h-
 (CR⁶R⁷)_f-NR³ steht;
- jedes Y³ jeweils unabhängig eine der für Y¹ angegebenen Bedeutungen besitzt;
 25 jedes Y⁴ jeweils unabhängig eine der für Y² angegebenen Bedeutungen besitzt;
- A¹ und A² unabhängig voneinander für eine chemische Bindung oder einen
 Spacer stehen;
 30 jedes R¹, R² und R³ jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für Was-
 serstoff oder Ci-C4-Alkyl stehen;
- jedes R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ jeweils unabhängig und unab-
 35 hängig voneinander für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl stehen;
- jedes R¹⁰ und R¹¹ jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für C1-C4-
 Alkyl oder Aryl stehen;
- 40 jedes A jeweils unabhängig für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen,
 aromatischen, aliphatisch-alicyclischen oder araliphatischen Rest steht,

wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR³, CO und SO₂, unterbrochen sein können und/oder über eine Heteroatom-haltige Gruppe, die ausgewählt sind unter O, S und NR³, gebunden sein können;

5

a und b unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 80 stehen;

jedes e jeweils unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht;

10

jedes f, g, j und l jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen;

jedes h und k jeweils unabhängig und unabhängig voneinander für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen;

15

jedes i jeweils unabhängig für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50 steht;

unter der Maßgabe, dass zwei Sauerstoffatome oder ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom nicht direkt benachbart sind.

20

5. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 4, wobei M¹ für eine mesogene Gruppe der Formel M-I steht:



25

worin

jedes T¹ jeweils unabhängig für einen zweiwertigen alicyclischen, gesättigten oder partiell ungesättigten heterocyclischen, aromatischen oder heteroaromatischen Rest steht;

30

T² unabhängig wie T¹ definiert ist;

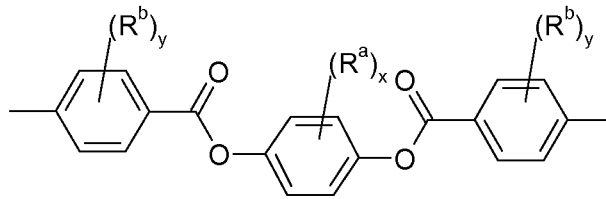
Y⁵ für gleiche oder verschiedene Brückenglieder -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CO-S-, -S-CO-, -CH₂-S-, -S-CH₂-, -CH=N-, -N=CH-, -CH=N-N=CH-, -C≡C-, -CH=CH-, -C(CH₃)=CH₂-, -CH=CH(CH₃)- oder eine direkte Bindung steht, und

35

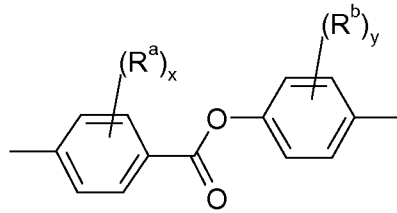
c 0, 1, 2 oder 3 bedeutet.

40

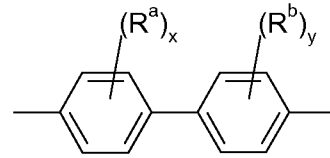
6. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 5, wobei M¹ ausgewählt ist unter mesogenen Gruppen der Formeln M-I.a, M-I.b und M-I.c:



M-I.a



M-I.b



M-I.c

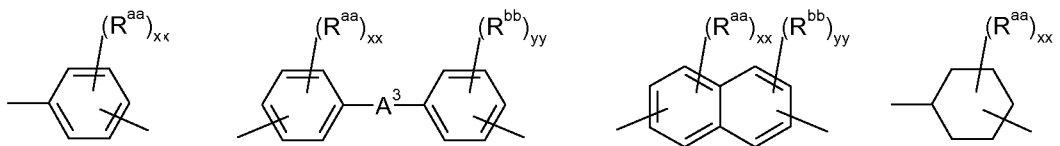
5 worin

R^a und R^b unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C2o-Alkyl, C1-C10-Alkoxy, Ci-do-Alkylcarbonyl, Ci-do-Alkylcarbonyloxy, C1-C10-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN stehen; und x und y unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen.

10

7. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei M² und M³ unabhängig voneinander eine der in den Ansprüchen 5 oder 6 für M¹ angegebenen Bedeutungen haben oder für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest stehen, der ausgewählt ist

15



und einer Gruppe

20



worin

R^{aa} und R^{bb} unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Brom, Ci-C2o-Alkyl, C1-C10-Alkoxy, Ci-do-Alkylcarbonyl, Ci-Cio-Alkylcarbonyloxy, C1-C10-Alkoxy carbonyl, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN stehen;

25

A³ für (CR^rR^j)_r, CO, C(O)O, OC(O) oder SO₂ steht, worin R¹ und R^j unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Ci-d-Alkyl stehen und r für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht;

- xx und yy unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3 oder 4 stehen;
 jedes R^c , R^d , R^e , R^f , R^g und R^h jeweils unabhängig für Wasserstoff, Ci-C₄-Alkyl
 oder Phenyl stehen;
 jedes A^4 und A^5 jeweils unabhängig für O, CO, C(O)-O, O-C(O) oder $(SiR^kR^l-O)_r$ -
 5 SiR^kR^l steht, worin jedes R^k und R^l jeweils unabhängig für Ci-C₄-Alkyl steht
 und r für O oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht;
 m, p und o unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 10 stehen;
 n und q unabhängig voneinander für O oder eine ganze Zahl von 1 bis 20 stehen;
 und
 10 s und t unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.

8. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei
 Y^1 für den Fall, dass a für O steht und A^1 für eine chemische Bindung steht, für
 eine chemische Bindung, CO, C(O)-O, C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-
 15 C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-O,
 C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³, C(O)-A-C(O)-N R³-(CR⁴R⁵)_e-NR³ oder
 (CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_gh-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]-[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO
 steht; und
 für den Fall, dass a nicht für O steht und gleichzeitig Y^3 nicht für eine che-
 20 mische Bindung steht und/oder A^1 nicht für eine chemische Bindung steht,
 für O, CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O)-O,
 O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, O-C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O,
 (CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_gh-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO
 oder O-(CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_gh-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r[(CR¹²R¹³)_rO]_k-
 25 (CR¹⁴R¹⁵)_tO steht; und
 Y^2 für den Fall, dass b für O steht und A^2 für eine chemische Bindung steht, für
 eine chemische Bindung, CO, O-C(O), NR³-C(O), O-C(O)-A-C(O), NR³-
 C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O),
 O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O), oder O-
 30 (CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_hSiR¹⁰R¹¹-O_rSiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f
 steht; und
 für den Fall, dass b nicht für O steht und gleichzeitig Y^4 nicht für eine che-
 mische Bindung steht und/oder A^2 nicht für eine chemische Bindung steht,
 für O, CO, O-C(O), C(O)-O, O-C(O)-O, O-C(O)-A-C(O), O-C(O)-A-C(O)-O,
 35 O-(CR⁴R⁵)_e-O, O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O)-O,
 O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_hSiR¹⁰R¹¹-O_rSiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-(CR⁶R⁷)_f
 oder O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_hSiR¹⁰R¹¹-O_rSiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O_h-
 (CR⁶R⁷)_f-O steht.

- 40 9. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei

A für $f(\text{CR}^{\alpha}\text{R}^{\beta})_{\alpha}^{\gamma}$, $f\text{O}-(\text{CR}^{\alpha}\text{R}^{\beta})_{\beta}^{\gamma}$ -O- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylen steht, worin jedes R^{α} und jedes R^{β} unabhängig für Wasserstoff, Ci-C4-Alkyl oder Phenyl steht, α für eine ganze Zahl von 1 bis 20 steht, β für 2, 3 oder 4 steht und γ für eine ganze Zahl von 1 bis 10 steht.

5

10. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 9, wobei R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} für Wasserstoff stehen; R^{10} und R^{11} für Methyl stehen; und e für eine ganze Zahl von 2 bis 15 steht.

10

11. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei Z^1 und Z^2 für O stehen.

12. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 11, wobei wenigstens eine der Variablen a und b nicht für 0 steht.

15

13. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 12, wobei

- Y^1 für $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$, $\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$ oder $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3$ steht; und/oder

20

25

- Y^2 für $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$, $\text{O}-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$ oder $\text{NR}^3-(\text{CR}^4\text{R}^5)_e-\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})-\text{A}-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^3$ steht; und/oder

30

35

- a für eine ganze Zahl von 1 bis 80 steht, außerdem in wenigstens einer der Wiederholungseinheiten $-f\text{Y}^3-\text{M}^2-\text{I}_a^{\text{Y}^3}$ für CO, O-C(O) oder $\text{NR}^3-\text{C}(\text{O})$ steht und M^2 für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^2 , CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können und/oder über eine solche Heteroatom-haltige Gruppe gebunden sein können, und Y^1

40

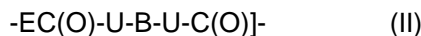
für C(O)-O, NR³-C(O), C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O, C(O)-A-C(O)-NR³, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-NR³-(CR⁴R⁵)_e-O, C(O)-A-C(O)-O-(CR⁴R⁵)_e-NR³ oder C(O)-A-C(O)-NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³ steht; und/oder

- 5 - b für eine ganze Zahl von 1 bis 80 steht, außerdem in wenigstens einer der Wiederholungseinheiten -fM³-Y⁴_{1b} Y⁴ für CO, C(O)-O, oder C(O)-NR³ steht und M³ für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen (= cycloaliphatischen), aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder
 10 mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR², CO, SO₂ und SiR¹⁰R¹¹, unterbrochen sein können und/oder über eine solche Heteroatom-haltige Gruppe gebunden sein können, und Y² für O-C(O), NR³-C(O), O-C(O)-A-C(O), NR³-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), NR³-(CR⁴R⁵)_e-O-C(O)-A-C(O), O-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O) oder NR³-(CR⁴R⁵)_e-NR³-C(O)-A-C(O) steht.
 15

14. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 12, wobei
 Y¹ für (CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹],-[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO, O-(CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹],-[(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO oder NR³-(CR⁶R⁷)_f-[O-(CR⁸R⁹)_g]h-SiR¹⁰R¹¹-[O-SiR¹⁰R¹¹]_r [(CR¹²R¹³)_rO]_k-(CR¹⁴R¹⁵)_tO steht; und
 20 Y² für O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O, -SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O}h-(CR⁶R⁷)_f, O-(CR¹⁴R¹⁵)_tfO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O}i-SiR¹⁰R¹¹-KCR⁸R⁹)_g-O}h-(CR⁶R⁷)_f-O oder O-(CR¹⁴R¹⁵)_ti-fO-(CR¹²R¹³)_jHSiR¹⁰R¹¹-O}i-SiR¹⁰R¹¹-f(CR⁸R⁹)_g-O}h-(CR⁶R⁷)_f-NR³ steht.
 25

15. Textiles Flächengebilde nach einem der Ansprüche 4 bis 14, wobei die Summe aus a und b für eine ganze Zahl von 2 bis 40 steht.

- 30 16. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elastomer außerdem Wiederholungseinheiten der Formel (II) umfasst



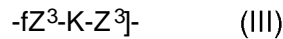
worin

- 35 jedes U unabhängig für eine chemische Bindung, O oder NR¹⁶ steht;
 jedes B unabhängig für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vorgenannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Gruppen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^U, CO und SO₂, unterbrochen sein können;
 40 R¹⁶ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und

R^U für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht.

17. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 16, wobei U für NH steht.

5 18. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Elastomer außerdem Wiederholungseinheiten der Formel (III) umfasst



worin

10 jedes Z³ unabhängig für O oder NR¹⁷ steht;

K für einen zweiwertigen aliphatischen, alicyclischen, aliphatisch-
alicyclischen, aromatischen oder araliphatischen Rest steht, wobei die vor-
genannten Reste auch durch eine oder mehrere Heteroatom-haltige Grup-
pen, die ausgewählt sind unter O, S, NR^V, CO und SO₂, unterbrochen sein
15 können;

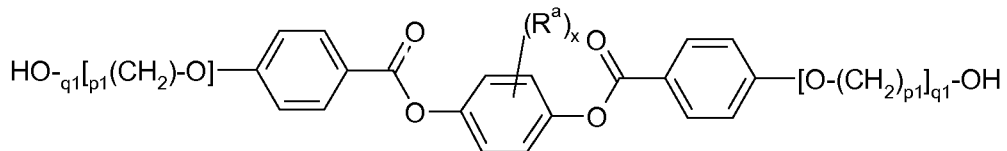
R¹⁷ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und

R^V für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht.

19. Textiles Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das
20 Elastomer erhältlich ist durch ein Verfahren umfassend folgende Schritte:

(i.1) Umsetzung der folgenden Komponenten

- A.a) wenigstens ein Mesogendiol der Formel A.a.1



A.a.1

25 worin

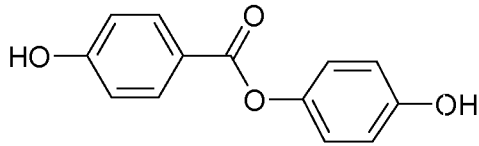
q¹ für 0 oder 1 steht;

p¹ für eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 und insbe-
sondere 2 bis 12 steht;

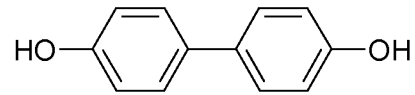
x für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 steht; und

30 R^a für Ci-C₄-Alkyl und speziell für Methyl steht;

- A.b) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Mesogendiol der Formel A.b.1 o-
der A.b.2:



A.b.1

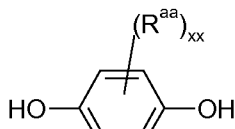


A.b.2

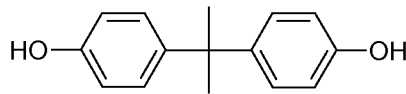
oder ein Gemisch davon

5

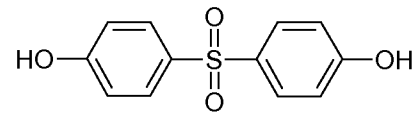
- A.c) gegebenenfalls wenigstens ein Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der Formeln A.c.1, A.c.2, A.c.3, A.c.4, A.c.5:



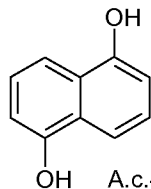
A.c.1



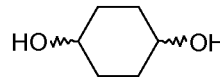
A.c.2



A.c.3



A.c.4



A.c.5

10

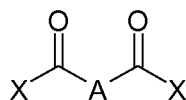
und Gemischen davon, worin

R^{aa} ausgewählt ist unter Ci-C₄-Alkyl und CrC₄-AlkOxy und speziell für Methyl, tert-Butyl oder Methoxy steht; und

15

xx für 0 oder 1 steht;

- A.d.) wenigstens einem Dicarbonsäurederivat der Formel A.d.1:



A.d.1

20

worin

A ausgewählt ist unter (CR^αR^β)_α; fO-(CH₂)₁₋₂₀-O- und Phenylen, vorzugsweise 1,3- oder 1,4-Phenylen und insbesondere 1,3-Phenylen, worin

25

R^α und R^β unabhängig voneinander für H, Ci-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen;

α für eine ganze Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 15 und insbesondere für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 steht;

β für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht; und

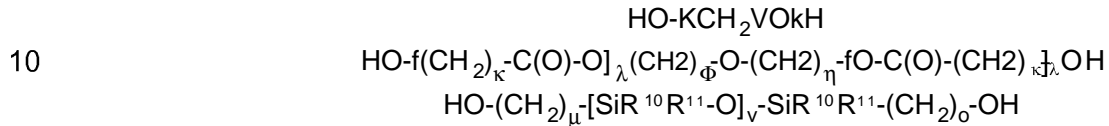
γ für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10, vorzugsweise für 1, 2, 3 oder 4 und speziell für 2 steht; und

X für eine Abgangsgruppe und insbesondere für Cl steht;

und

5

- A.e) gegebenenfalls wenigstens ein weiteres Diol, das ausgewählt ist unter Verbindungen der folgenden Formeln:



und Gemischen davon,

worin

15

R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Ci-C₄-Alkyl oder Aryl, vorzugsweise für CrC₄-Alkyl und insbesondere für Methyl stehen;

δ für 2, 3 oder 4 und vorzugsweise für 2 steht;

ϵ für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

20

ϕ und η unabhängig voneinander für eine Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6, insbesondere für 2, 3 oder 4 und speziell für 2 stehen;

jedes κ unabhängig für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 und insbesondere für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

25

jedes λ unabhängig für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 1 bis 4 steht;

μ und o unabhängig voneinander für eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 6 und insbesondere von 2 bis 4 stehen; und

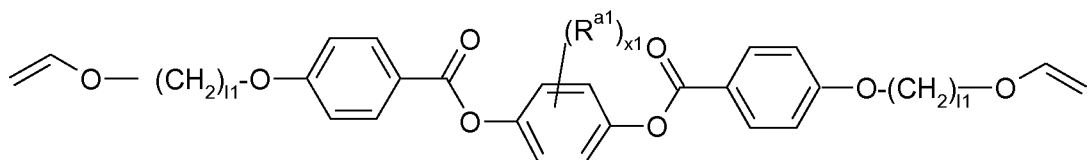
ν für eine Zahl von 1 bis 20, vorzugsweise von 1 bis 10 steht;

30

oder

(i.2) Umsetzung der folgenden Komponenten

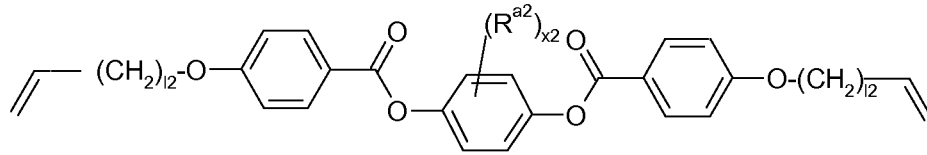
- B.a) wenigstens ein Mesogendiolefin der Formel B.a.1 oder B.a.2



B.a.1

35

134



B.a.2

oder ein Gemisch verschiedener Mesogendiolefine;

worin

5 x^1 und x^2 unabhängig voneinander für 0 oder 1 und vorzugsweise für 1 stehen;

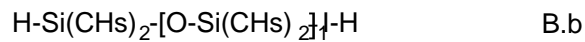
jedes l^1 unabhängig für eine ganze Zahl von 2 bis 10 und vorzugsweise für 2, 3, 4, 5 oder 6 steht;

10 jedes l^2 unabhängig für eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise für 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 und insbesondere für 1, 2 oder 3 steht; und

R^{a1} und R^{a2} unabhängig voneinander für Ci-C₄-Alkyl und speziell für Methyl oder tert-Butyl stehen;

- B.b) wenigstens ein Sil(ox)an der Formel B.b

15

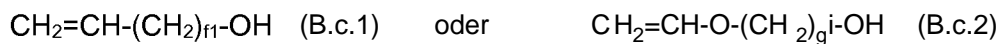


worin

20 i^1 für 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 50, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 1 bis 20 und insbesondere von 2 bis 15 steht; und

- B.c) wenigstens ein olefinisch ungesättigter Alkohol der Formel

25



worin

f für 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise für 1 oder 2 und speziell für 1 steht; und

30

g^1 für eine ganze Zahl von 2 bis 10, vorzugsweise von 2 bis 6 steht;

und

(ii) Umsetzung des in Schritt (i.1) oder (i.2) erhaltenen Produkts mit wenigstens einem Diisocyanat und gegebenenfalls mit wenigstens einer Verbindung der Formel NI-H

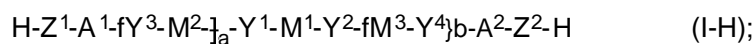
35



worin Z³ und K eine der in Anspruch 18 angegebenen Bedeutung haben.

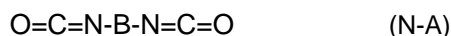
- 5 20. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 19, wobei die Komponenten der Umsetzung (i.1) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das Molverhältnis aller eingesetzten Diole A.a, A.b, A.c und A.e zu allen eingesetzten Dicarbonsäurederivaten A.d 1:1 bis 10:1, vorzugsweise 1,01:1 bis 4:1 beträgt.
- 10 21. Textiles Flächengebilde nach Anspruch 19, wobei die Komponenten der Umsetzung (i.1) in solchen Mengen eingesetzt werden, dass das Molverhältnis aller eingesetzter Mesogendiolefine B.a zu allen eingesetzten Silanen B.b 1:1,005 bis 1:5, vorzugsweise 1:1,03 bis 1:2 beträgt und das Molverhältnis aller eingesetzter Mesogendiolefine B.a zu allen eingesetzten olefinisch ungesättigten Alkoholen B.c 1:2 bis 25:1, vorzugsweise 1:1 bis 20:1 beträgt.
- 15 22. Faser mit reversiblen Formgedächtnis, umfassend wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten gemäß der Definition in einem der vorhergehenden Ansprüche.
- 20 23. Bekleidungsstück mit reversiblen Formgedächtnis, umfassend wenigstens ein Elastomer mit flüssigkristallinen Segmenten gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 21.
- 25 24. Elastomer gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 21.
- 25 25. Polymerfilm, umfassend wenigstens ein Elastomer gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 21.
- 30 26. Verfahren zur Herstellung von Fasern gemäß der Definition in Anspruch 22, umfassend folgende Schritte:
 (I.)
 (I.a) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

(a.1) wenigstens eine Verbindung der Formel I-H



(a.2)

(a.2.1) wenigstens eine Verbindung der Formel N-A



40

und gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung der Formel HI-H

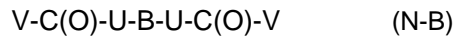
5



oder

(a.2.2) wenigstens eine Verbindung der Formel N-B

10



und gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H

15



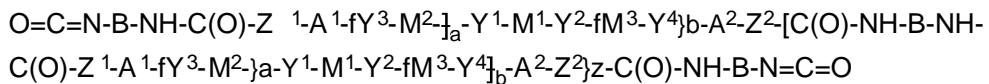
oder

(I.b) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

20

(a.3)

(a.3.1) wenigstens eine Verbindung der Formel V-A



25

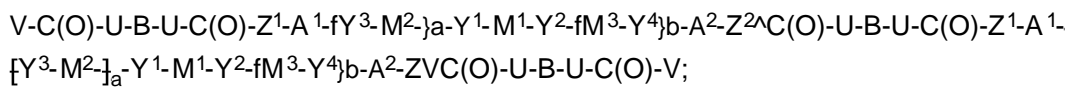


(V-A);

oder

(a.3.2) wenigstens eine Verbindung der Formel V-B

30



(V-B)

und

35

(a.4) wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



worin

40

U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, K, a und b eine der in den Ansprüchen 4 bis 18 angegebenen Bedeutung haben,

z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0, 1, 2 oder 3 steht, und
 V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht; worin
 R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und
 5 R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht;

(II.) Spinnen des erhaltenen Polykondensationsprodukts zu einer Faser;

und

(III.) Orientieren der flüssigkristallinen Segmente in der Faser.

27. Verfahren zur Herstellung von textilen Flächengebilde gemäß der Definition in einem der Ansprüche 1 bis 21, umfassend folgende Schritte:

(I.)

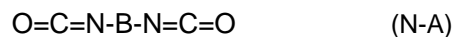
(I.a) Umsetzung folgender Komponenten in einer Polykondensationsreaktion:

(a.1) wenigstens eine Verbindung der Formel I-H



(a.2)

(a.2.1) wenigstens eine Verbindung der Formel N-A

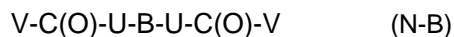


und gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



oder

(a.2.2) wenigstens eine Verbindung der Formel N-B

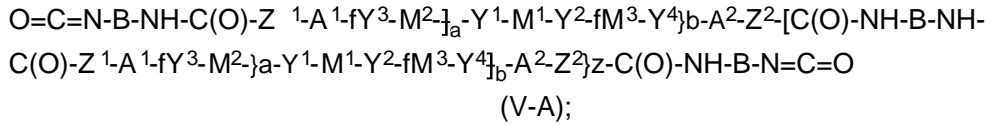


und gegebenenfalls wenigstens eine Verbindung der Formel NI-H



(a.3)

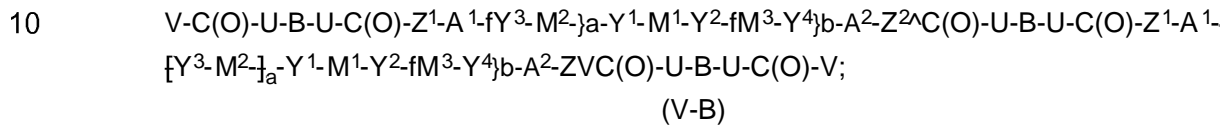
(a.3.1) wenigstens eine Verbindung der Formel V-A



5

oder

(a.3.2) wenigstens eine Verbindung der Formel V-B



10

und

(a.4) wenigstens eine Verbindung der Formel HI-H

15



worin

- 20 U, B, M¹, M², M³, A¹, A², Y¹, Y², Y³, Y⁴, Z¹, Z², Z³, K, a und b eine der in den Ansprüchen 4 bis 18 angegebenen Bedeutung haben,
 z für eine Zahl von 0 bis 30, vorzugsweise 0 bis 10, besonders bevorzugt 0 bis 5, insbesondere 0, 1, 2 oder 3 steht, und
 V für NHR¹⁸, OR¹⁹ oder Halogen steht; worin
 25 R¹⁸ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht; und
 R¹⁹ für Wasserstoff oder Ci-C₄-Alkyl steht;

25

(II.) Spinnen des in Schritt (I.) erhaltenen Polykondensationsprodukts zu einer Faser;

30

(III.) Orientieren der flüssigkristallinen Segmente in der Faser; und

(IV.) Verarbeiten der in Schritt (III.) erhaltenen Faser zu einem textilen Flächengebilde.

35