PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C07C 69/54, C09K 19/38, C07C 43/215, G03G 5/07

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14652

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juni 1995 (01.06.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03649

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. November 1994 (08.11.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 39 711.5 22. November 1993 (22.11.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HAEUSSLING, Lukas [DE/DE]; Oberer Weidenpfad 28, D-55452 Laubenheim (DE). FUNHOFF, Dirk [DE/DE]; Panoramastrasse 3a, D-69126 Heidelberg (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Granss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). CLOSS, Friedrich [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 14, D-67227 Frankenthal (DE). RINGSDORF, Helmut [DE/DE]; Kehlweg 41, D-55124 Mainz (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Am Sonningen Hang 13, D-55127 Mainz (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Mit geänderten Ansprüchen.

(54) Title: NOVEL TRIPHENYLENE COMPOUNDS AND PROCESS FOR PRODUCING DISCOIDALLY LIQUID CRYSTALLINE CROSS-LINKED POLYMERS

(54) Bezeichnung: NEUE TRIPHENYLENVERBINDUNGEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DISKOTISCH FLÜSSIGKRISTALLINEN VERNETZTEN POLYMEREN

(57) Abstract

The invention relates to novel triphenylene compounds containing at least three ethylenically unsaturated groupings, oxiranyl or thiiranyl group-bearing groupings bonded to the triphenylene backbone, and a process for producing discoidally liquid crystalline cross-linked polymers. These cross-linked polymers are suitable as charge transfer materials.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Triphenylenverbindungen, die am Triphenylengerüst mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppierungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen tragende Gruppierungen gebunden enthalten sowie ein Verfahren zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren. Diese vernetzten Polymeren eignen sich als Ladungstranportmaterialien.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Neue Triphenylenverbindungen und Verfahren zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Triphenylenverbindungen, Verfahren zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren unter Verwendung dieser neuen Triphenylenverbindungen sowie die Verwendung der vernetzten Polymeren als Ladungstransportmaterialien, beispielsweise in Photokopierern oder in Laserdruckern.

Photoleiterbeschichtungen auf anorganischer Basis, beispielsweise auf Basis von Selen, Tellur oder Cadmium, sowie auf Basis organischer Polymerer sind bereits bekannt. So wird beispielsweise in der EP-A-0 504 059 die Herstellung von Trommelbeschichtungen aus organischen Polymeren auf photochemischen Wege beschrieben.

Organische Photoleiter (Organic Photo Conductors, OPC) werden hauptsächlich als lichtempfindliche Materialien in der Elektrophotographie und Drucktechnik eingesetzt.

Aspekte der Wechselwirkung von Licht mit diskotisch flüssigkristallinen Systemen sind der Publikation von A.M. Fox et al. in C & EN 71 (1993), Seiten 38 bis 48 zu entnehmen.

Van der Pol et al. (Macromolecules (1990), 23, 155) beschreiben die Synthese und Eigenschaften achtfach funktionalisierter, diskotisch flüssigkristalliner Metallopthalocyanine. Thermische Vernetzung ergibt zwar unlösliche flüssigkristalline Materialien, die eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit, besonders nach Dotieren mit Iod, zeigen. Eine Nutzung der Photoleitfähigkeit ist hier aber technisch nicht möglich, da sie von der hohen intrinsischen Leitfähigkeit überdeckt wird.

Bekannt sind auch die photoleitenden Eigenschaften niedermolekularer Flüssigkristalle in der diskotischen Phase oder einer der kalamitischen flüssigkristallinen Phasen (vgl. z.B. EP-A 254 060). Bei diesen ist jedoch die mechanische Stabilität in der flüssigkristallinen Phase nicht gewährleistet. Auch polymere diskotische flüssigkristalline Phasen, eventuell dotiert mit Trinitrofluorenon, sind bekannt und werden für die Verwendung als Photoleiter vorgeschlagen (vgl. US-A 4 865 762). Solche polymeren Systeme zeigen jedoch gravierende Mängel in der Orientierung, da es nicht möglich ist, eine defektfreie Orientierung der Kolumnen in der diskotisch flüssigkristallinen Phase zu erreichen.

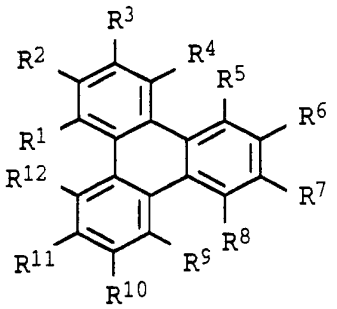
Bei den derzeit praktizierten Verfahren zur Beschichtung werden zum Teil toxische Substanzen verwendet, zum Teil werden große Mengen organischer Lösungsmittel freigesetzt, die die Einhaltung spezieller Vorschriften zur Emissionsverminderung erschweren. Außerdem weisen die derzeit verwendeten organischen Photoleiter recht niedrige Ladungsträgerbeweglichkeiten auf.

Diskotisch flüssigkristalline Triphenylene zeigen ausgezeichnete Photoleitfähigkeit in der flüssigkristallinen Phase, die durch die molekulare Orientierung der Substanz verursacht wird. Dieser technische Vorteil kann jedoch nicht in der üblichen OPC-Technik verwendet werden, da dabei die flüssigkristallinen Eigenschaften verloren gehen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue polyfunktionelle Verbindungen aufzuzeigen, die sich zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren eignen, wobei die oben geschilderten Nachteile des bekannten Standes der Technik vermieden werden.

Überraschenderweise gelingt es, durch direktes Aufbringen eines polymerisationsfähigen Gemisches aus mehrfach mit polymerisierbaren Funktionalitäten substituierten Triphenylenverbindungen und anschließender thermischer und/oder photochemischer Polymerisation die aufgebrachte Schicht zu vernetzen und zu härten. Insbesondere durch die schonende photochemische Polymerisationsweise wird die besondere Anordnung zur erhöhten Leitfähigkeit nicht zerstört.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

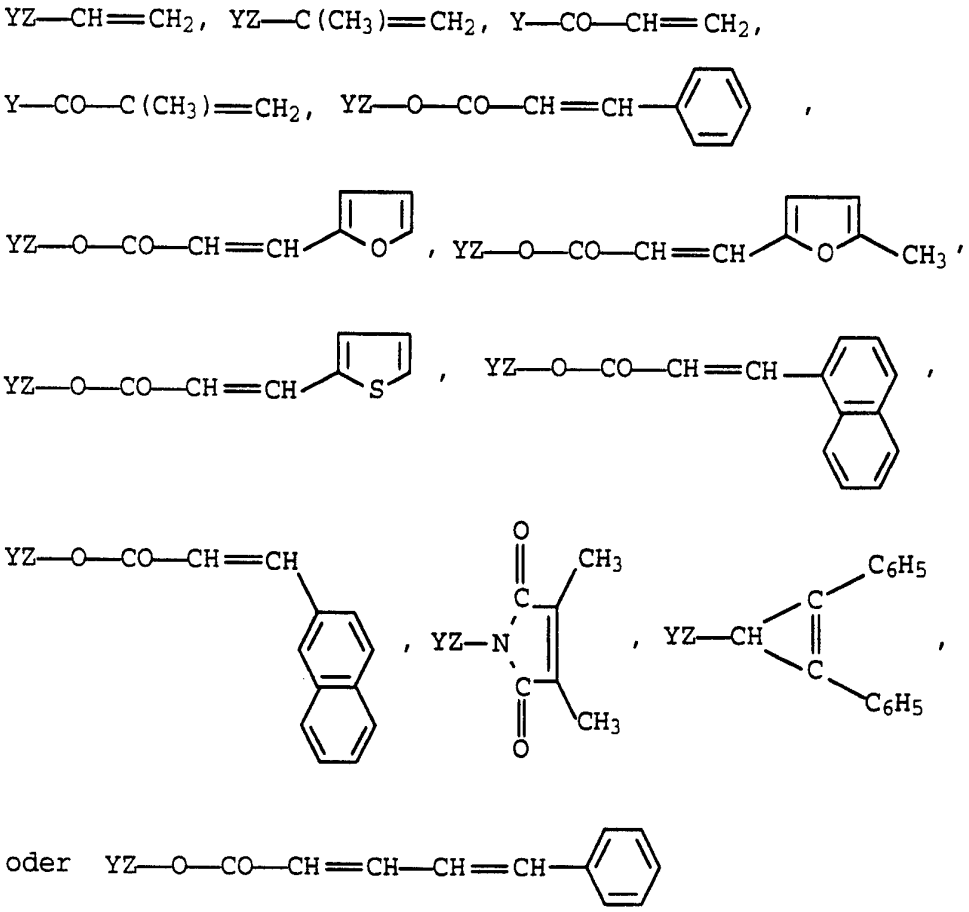


(I),

worin R^1 bis R^{12} untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, X-Alkyl mit X = O, S oder NH oder $N(Alkyl)_2$, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, für derartige zusätzlich substituierte Alkylreste oder für Reste, die C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthalten, stehen, mit der Maßgabe, daß

mindestens drei der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind.

Als C-C-Doppelbindungen enthaltende Reste kommen insbesondere solche der allgemeinen Formeln



in Betracht, worin Y für O, S oder eine Einfachbindung und Z für $(CH_2)_n$ mit n = 1 bis 12 stehen.

Soweit in der Formel (I) Reste R^1 bis R^{12} für zusätzlich substituierte 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste stehen, können sie als Substituenten COOH, OH, NCO, NH_2, NHR^{13}, $N(R^{13})_2$ oder OR^{13} mit R^{13} = geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkaryl, Oxaalkyl mit bis zu 4 Sauerstoffatomen und bis zu 8 Kohlenstoffatomen in der Kette oder Thiaalkyl mit bis zu 4 Schwefelatomen in der Kette enthalten.

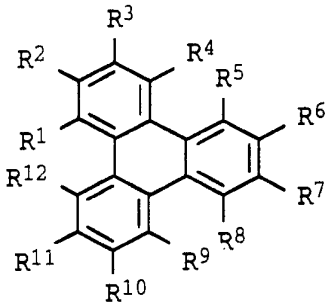
Bevorzugt sind solche erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) worin drei bis sechs der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren, wobei diese durch Polymerisation von Verbindungen der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung der nach diesem Verfahren hergestellten diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren als Ladungstransportmaterialien, sowie die Verwendung dieser Ladungstransportmaterialien in Photokopierern oder in Laserdruckern.

Zu den neuen Verbindungen, ihrer Herstellung sowie ihrer Weiterverarbeitung und Verwendung ist im einzelnen folgendes auszuführen.

In den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

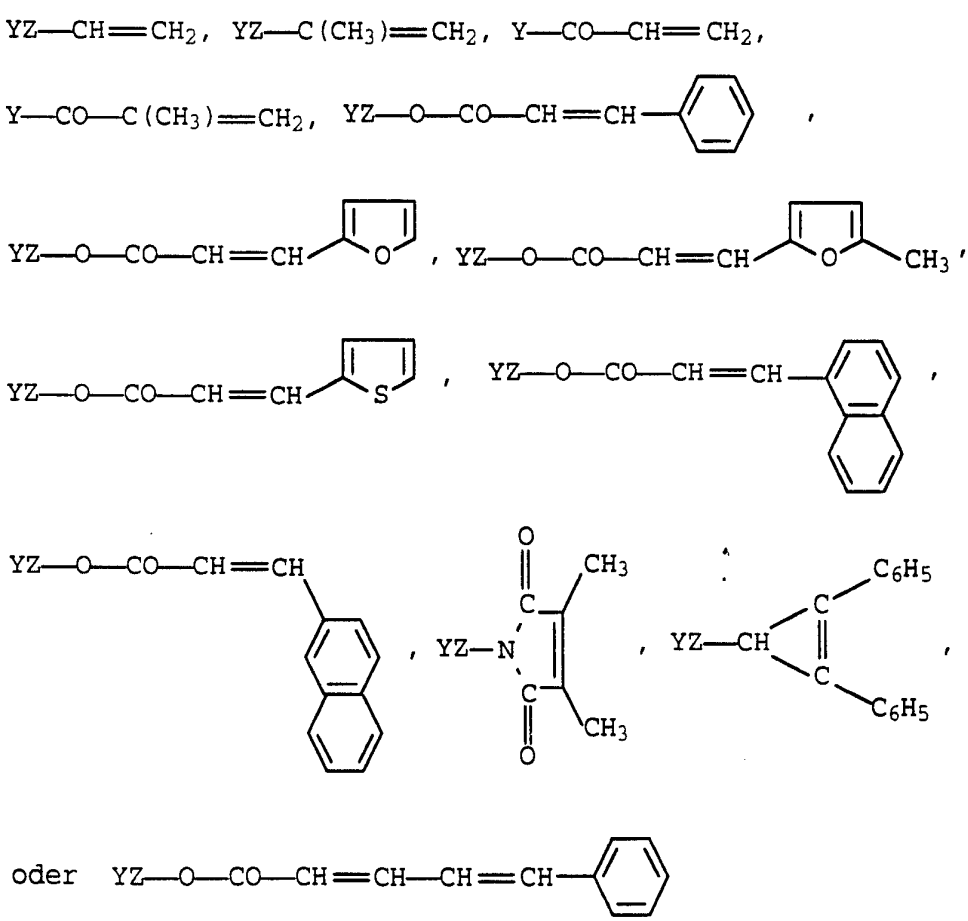


(I),

können R^1 bis R^{12} untereinander gleich oder verschieden sein und für Wasserstoff, Halogen, wie z.B. F, Cl, Br, Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylreste geradkettig oder verzweigt sein können oder alicyclische Gruppen enthalten können, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Hexyl, Cyclohexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl, X-Alkyl mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und X = O, S oder NH, beispielsweise, Methoxyl, Ethoxyl, Propoxyl, Butoxyl, Pentoxyl, Hexoxyl, Heptoxyl, Octoxyl, Nonoxyl, Decyloxy und Undecyloxy, Alkylthio, wie z.B. Methylthio bis Undecylthio, NH-Alkyl, wie z.B. Methylamino bis Undecylamino, $N(Alkyl)_2$, wie z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Methylethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, Di-

undecylamino, zusätzlich substituierte 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylreste, die als Substituenten Gruppierungen wie COOH, OH, NCO, NH_2, NHR^{13}, $N(R^{13})_2$, OR^{13} oder $COOR^{13}$, wobei R^{13} für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Pentyl oder Hexyl, für Aryl, wie z.B. Phenyl oder Biphenyl oder Terphenyl, für Alkaryl, wie z.B. Benzyl oder Phenylethyl, für Oxaalkyl mit 1 bis 4 Sauerstoffatomen und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. 1,3,6-Trioxaoctan, Thiaalkyl mit 1 bis 4 Schwefelatomen und 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in der Kette, wobei mindestens drei, vorzugsweise drei bis sechs der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind.

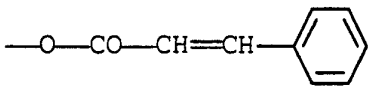
Als C-C-Doppelbindungen enthaltende Reste sind insbesondere solche der oben bereits angegebenen allgemeinen Formeln, nämlich



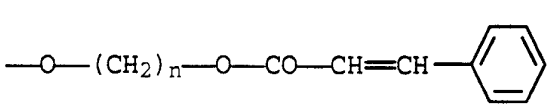
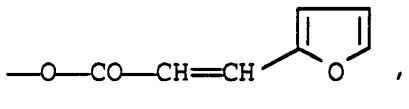
oder YZ—O—CO—CH=CH—CH=CH—

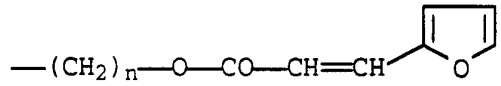
worin Y für O, S oder eine Einfachbindung und Z für $(CH_2)_n$ mit n = 1 bis 12 stehen, zu nennen.

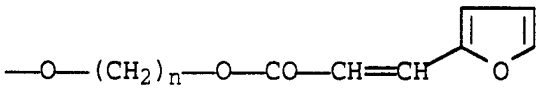
Beispiele für derartige Reste R^1 bis R^{12} sind $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$, $CH_2=CH-S-$, $CH_2=CH-CH_2-$, $CH_2=CH-CH_2-O-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=C(CH_3)-O-$, $CH_2=C(CH_3)-S-$, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-O-$, $CH_2=CH-CO-O$, $CH_2=C(CH_3)-CO-O$, $CH_2=C(CH_3)-CO-S-$,

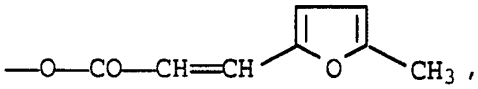

,

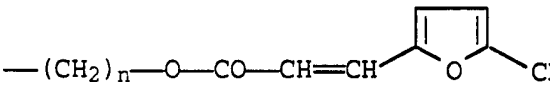
,

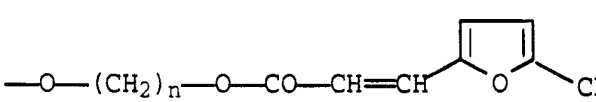

,

,


,

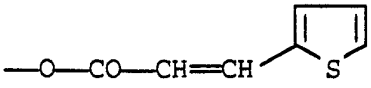
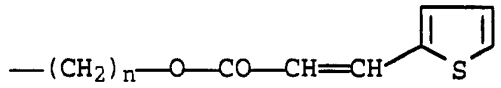

,

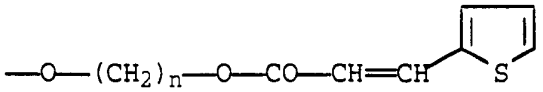
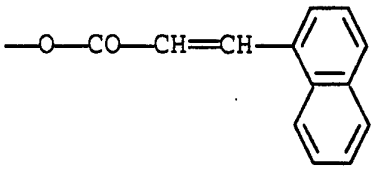

,

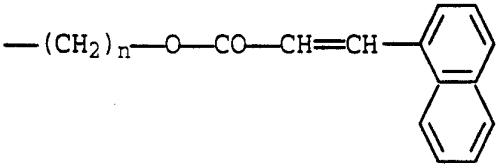

,

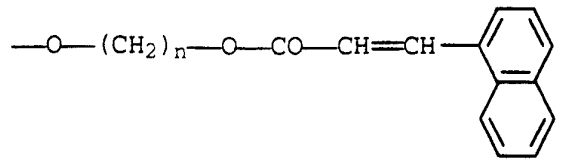

,

,

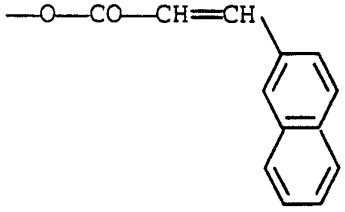

,

,


,

,

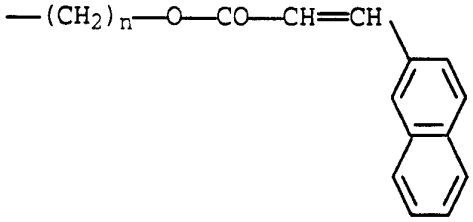

,



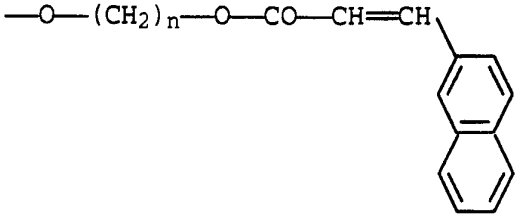
,

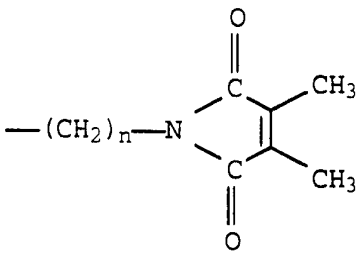


,

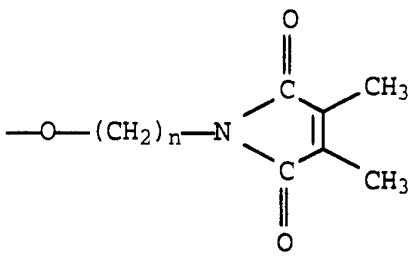


,

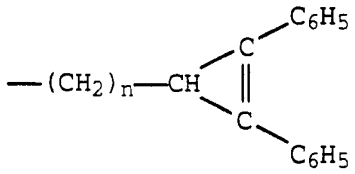




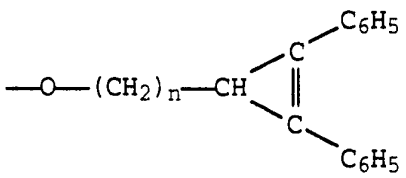
,



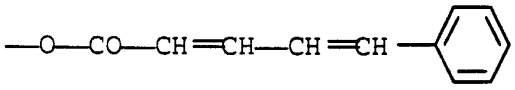
,



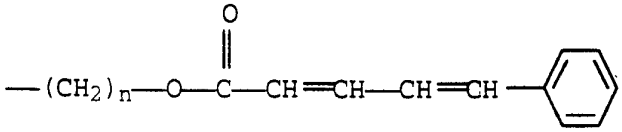
,



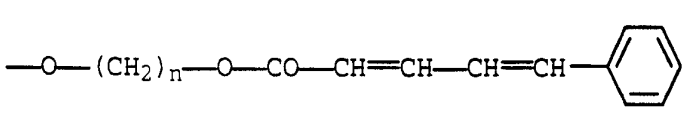
,



,



oder



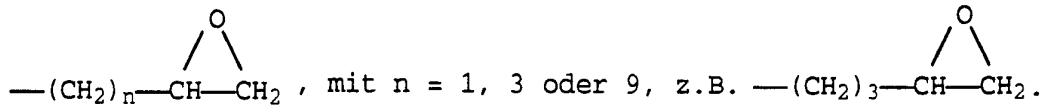
,

jeweils mit n = 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 6.

Besonders bevorzugte C-C-Doppelbindungen enthaltende Reste R^1 bis R^{12} sind 1-Oxypropyl-3-acryloyl sowie 1-Oxyhexyl-6-oxyvinyl.

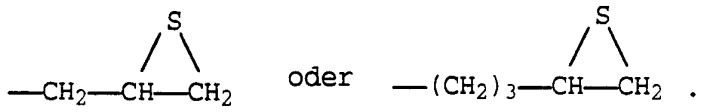
Als C-C-Dreifachbindungen enthaltende Reste R^1 bis R^{12} sind beispielsweise Ethinyl und Diacetylenyl, zu nennen.

Beispiele für Oxiranylgruppen enthaltende Reste sind



$-(CH_2)_n-CH(O)CH_2$, mit n = 1, 3 oder 9, z.B. $-(CH_2)_3-CH(O)CH_2$.

Beispiele für Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind



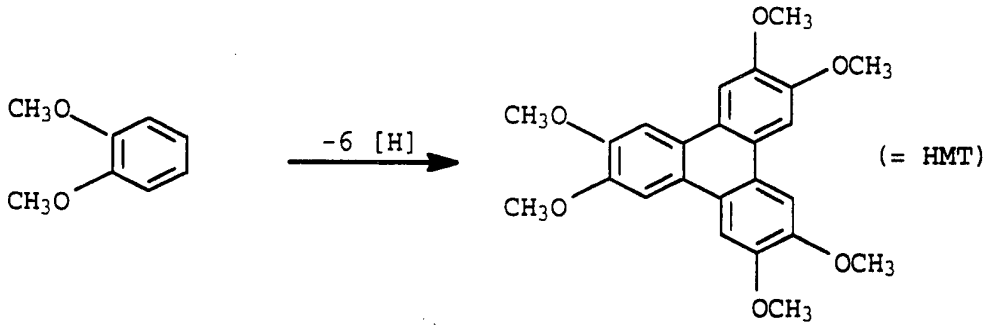
$-CH_2-CH(S)CH_2$ oder $-(CH_2)_3-CH(S)CH_2$.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann nach üblichen Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in I.M. Matheson, O.C. Musgrave, C.J. Webster, "Oxidation of veratrole by quinones", Chem. Commun. 1965, 278, M. Piatelli, E. Fattorusso, R.A. Nicolaus, S. Magno "The structure of melanins and melanogenesis-V", Tetrahedron 21, 3229 (1965) and K. Bechgaard, V.D. Parker, "Mono-, Di- and Trikations of Hexamethoxytriphenylene, A Novel Anodic Trimerization", J. Am. Chem. Soc. 94, 4749 (1972) beschrieben sind.

Ausgehend vom Substitutionsmuster des 2,3,6,7,10,11-Hexakis(pentyloxy)triphenylen ergeben sich prinzipiell zwei Wege, entweder eine funktionelle Gruppe für Seitengruppenpolymere, bzw. zwei oder mehr funktionelle Gruppen für Hauptkettenpolymere einzuführen:

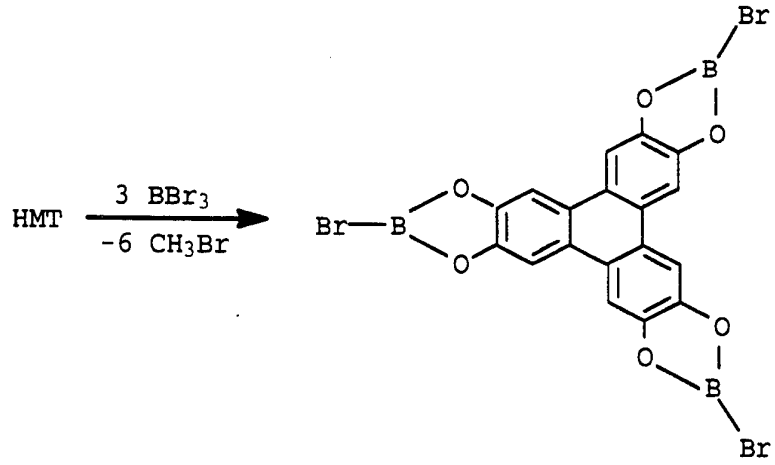
Entweder kann man vom Hexapentoxytriphenylen eine oder mehrere der sechs Pentylreste unter Zurücklassung funktioneller Gruppen abspalten, oder es können die Pentylreste über das Hexaacetoxytriphenylen so eingeführt werden, daß nicht umgesetzte Acetoxygruppen als reaktive Stellen im Molekül zurückbleiben.

Der erste Syntheseschritt zur Funktionalisierung durch Alkylierung des Hexaacetoxytriphenylens ist der Aufbau des aromatischen Systems. Der präparativ ergiebigste Zugang zum Triphenylengerüst ist die oxidative Trimerisierung von Veratrol, die mit p-Chloranil, Eisenchlorid oder elektrochemisch erfolgen kann.

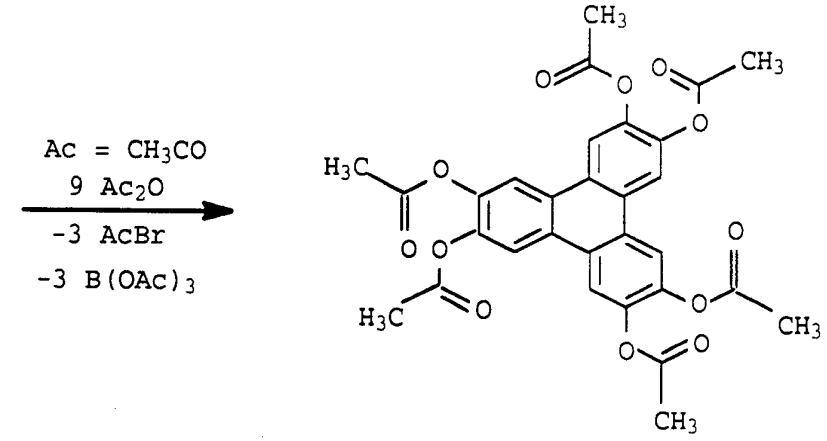


Eine vorteilhafte Modifikation der oxidativen Trimerisierung mittels p-Chloranil ist der Zuschlag von Kieselgel als Trägerstoff für das HMT, das bei der heterogenen Reaktion als feiner, kaum filtrierbarer Schaum anfällt. Dadurch kann beim Aufarbeiten rasch vom aggressiven Reaktionsmedium (Schwefelsäure/Essigsäure=1/1) auf organische Lösungsmittel gewechselt werden. Die Oxidation mit Eisenchlorid ist ebenfalls ein anwendbarer Syntheseweg.

Im zweiten Schritt können die sechs Methylethergruppen des HMT durch basenlabile Acetylschutzgruppen ersetzt werden. Die Etherspaltung kann dabei mit einem Überschuß an Bortribromid erfolgen. Das kristalline Zwischenprodukt 2,3,6,7,10,11-Triphenylenhexayltris(o-bromoborat) kann in situ mit Acetanhydrid zum 2,3,6,7,10,11-Triphenylenhexaylhexaacetat umgeestert werden.



10

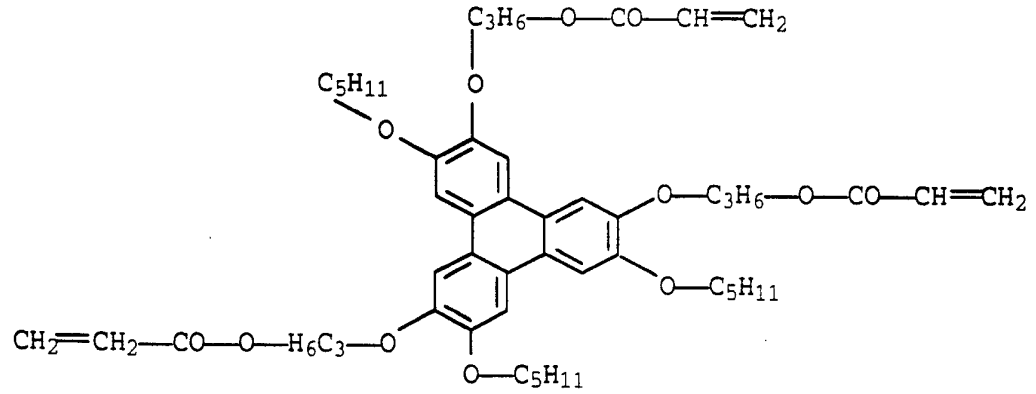


Die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) geeigneten, Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen enthaltenden Triphenylene können beispielsweise durch vollständige oder partielle Etherspaltung von 2,3,6,7,10,11-Hexalkoxytriphenylen oder durch Hydrolyse von 2,3,6,7,10,11-Triphenylenhexaylhexaacetat erhalten werden.

Die Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen enthaltenden Triphenylene können dann wiederum beispielsweise durch Umsetzung mit Halogenalkyl(meth)acrylaten zu erfindungsgemäßen Verbindungen (I) umgesetzt werden. Alternativ können erfindungsgemäße Verbindungen (I) auch durch Umsetzung von hydroxyalkyloxysubstituiertem Triphenylen mit Alkenoylchloriden (z.B. (Meth)acrylsäurechlorid) erhalten werden. Die bei den Umsetzungen anfallenden Produktgemische können auf an sich bekannte Weise durch fraktionierte Kristallisation oder Chromatographie getrennt werden. Ferner können statistisch substituierte Triphenylene hergestellt werden durch gleichzeitige Alkylierung des 2,3,6,7,10,11.Hexahydroxytriphenylens mit Halogenalkyl(meth)acrylaten und Halogenalkylen.

Hexaalkyloxytriphenylene mit unterschiedlich langen Alkylketten im selben Molekül lassen sich chromatographisch trennen.

Bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind solche Verbindungen, bei denen mindestens drei der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen aufweisen, insbesondere solche mit (Meth)acryloylgruppen wie z.B.



Die Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Homo- oder Copolymeren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) kann nach den üblichen Polymerisationsverfahren, beispielsweise thermisch in Gegenwart radikalliefernder Polymerisationsinitiatoren, wie z.B. Azobisisobutyronitril oder Benzoylperoxid, vorzugsweise durch Photopolymerisation bei Temperaturen kurz unterhalb der Klärtemperatur des Monomeren bzw. der Monomerenmischung in Gegenwart geeigneter üblicher Photoinitiatoren, wie z.B. Benzoinethern, wie z.B. Benzoinisopropylether, Benzildimethylketal, Dimethylbenzoinether, oder Acylphosphinoxidverbindungen durchgeführt werden, die beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Verbindungen der Formel (I) eingesetzt werden können.

Es kann zweckmäßig sein, die erfindungsgemäßen mindestens trifunktionellen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit bi- oder insbesondere monofunktionellen Verbindungen des Triphenylentyps, z.B. zusammen mit Pentakispentyloxy-acryloylpropyloxy-triphenylen zu copolymerisieren, wobei der Anteil an erfindungsgemäßen mindestens trifunktionellen Triphenylenverbindungen 20 bis 80 Gew.-% der Gesamtmenge des Monomerengemisches betragen sollte.

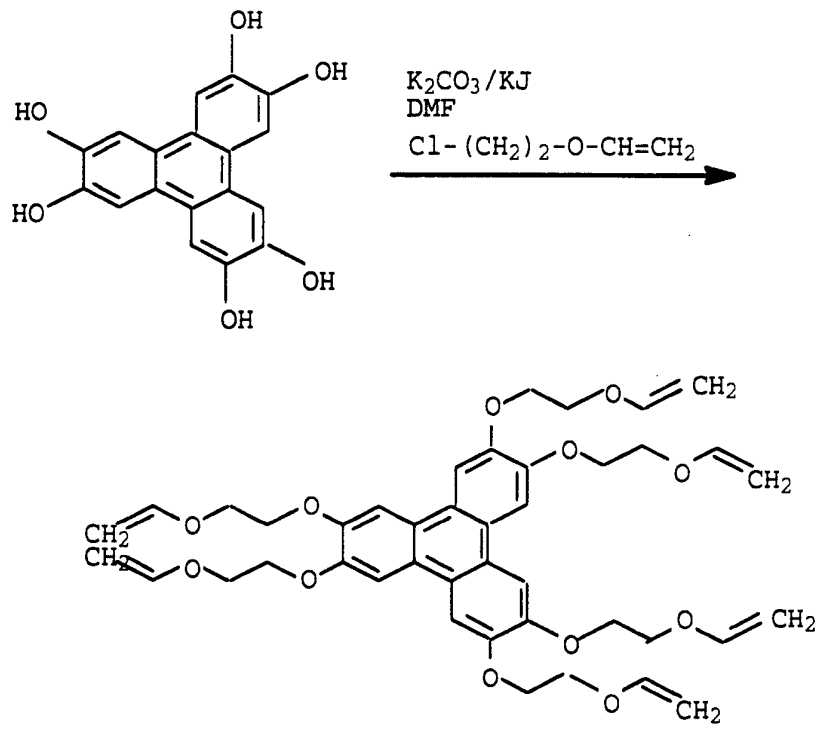
Für die Herstellung der erfindungsgemäßen diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren und deren Weiterverwendung als Ladungstransportmaterialien in Photokopierern oder Laserdruckern ist es zweckmäßig, die Polymerisation des Monomeren bzw. des Monomerengemisches auf bestimmten Substraten, wie z.B. auf Aluminium, Stahl oder Gold durchzuführen.

Die erfindungsgemäßen diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren sind einfach und umweltfreundlich herzustellen, da toxische Verbindungen und Abgasemission vermieden werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Ladungsträger zeichnen sich durch einfache Herstellbarkeit, durch Schnelligkeit des Ladungstransports, Fallenfreiheit und das Fehlen von Raumladungsbildungen aus.

Beispiel 1

Synthese von Hexaoxyethylvinylethertriphenylen



25,9 g Hexahydroxytriphenylen und 53,7 g 2-Chlorethylvinylether wurden in einer Claisenveretherung mit 41,8 g Kaliumcarbonat umgesetzt. Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid verwendet (492,5 g). Der Ansatz wurde 20 Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend über Kieselgel filtriert. Das Dimethylformamid wurde abgezogen und 5 g des Rohprodukts anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan/Essigester 1/1).
Ausbeute: 1,6 g
Schmelzverhalten: k 108°C D_h 181°C i

H-NMR($CDCl_3$):	CH-aromat.	7,88 ppm	
	0-CH_2-	6,65 ppm	
	-O-CH_2-	4,4 ppm	
	-0-CH=CH_2	4,2 ppm	und 4,0 ppm
	-O-CH_2-CH_2-O-	3,89 ppm	

Beispiel 2

Synthese von statistisch substituierten Tri-2'-acryloyl-ethyloxy-trihexyloxytriphenylen

a) Darstellung von 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen

50,9 g Hexamethoxytriphenylen, 387 g Eisessig und 387 g 47 %ige wäßrige Bromwasserstoffsäure wurden 24 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß gekocht. Danach wurden der Eisessig und die Bromwasserstoffsäure zum großen Teil abdestilliert. Es fiel eine dunkle blauschwarze Substanz aus, die mit drei mal 500 ml Wasser gewaschen wird und im Vakuum getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 39,9 g.

b) Darstellung von statistisch substituierten Tri-2'-acryloyl-ethyloxy-trihexyloxytriphenylen

4,86 g (0,015 mol) 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen wurden zusammen mit 8,66 g (0,0525 mol) 1-Bromhexan, 9,4 g (0,0525 mol) 2-Bromethylacrylat, 14,49 g (0,105 mol) Kaliumcarbonat und 0,1 g Phenothiazin in 50 ml Dimethylformamid gelöst bzw. aufgeschlämmt und 6 Stunden bei 80°C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf verdünnte Salzsäure ausgefällt, das Produkt mit Methylbutylether, extrahiert die etherische Phase mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethanol im Verhältnis 1:1) gereinigt und anschließend aus Ethanol umkristallisiert. Es wurden 1,8 g farblose Kristalle erhalten.
Schmelzpunkt: 83-87°C
Die Analyse mittels ^{1}H-NMR ergab eine durchschnittliche Substitution des Triphenylenkerns mit 2,88 Hexahexyloxyseitenketten und 3,12 2'.Acryloyl-ethyloxyseitenketten.

Beispiel 3

Synthese von statistisch substituierten Tri-4'-acryloyl-butyloxy-trihexyloxytriphenylen

a) Darstellung von statistisch substituierten Tri-4'-acetyloyl-butyloxy-trihexyloxytriphenylen

4,86 g (0,045 mol) 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxytriphenylen wurden zusammen mit 10,24 g (0,05255 mol) 4-Brombutylacetat, 8,66 g (0,0525 mol) 1-Bromhexan und 14,49 g (0,105 mol) Kaliumcarbonat in 50 ml Dimethylformamid gelöst bzw. auf-

geschlämmt und 6 Stunden bei 80°C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf verdünnte Salzsäure ausgefällt, das Produkt mit Methylbutylether extrahiert, die etherische Phase mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethanol im Verhältnis 1:1) gereinigt. Es wurden 10,9 g farblose Kristalle erhalten.

Die Analyse mittels ^{1}H-NMR ergab eine durchschnittliche Substitution des Triphenylenkerns mit 2,58 Hexahexyloxyseitenketten und 3,42 4'-Acetyloyl-butyloxyseitenketten.

b) Darstellung von statistisch substituierten Tri-4'-hydroxybutyloxy-trihexyloxytriphenylen

4,13 g (0,0045 mol) Tri-4'-acetyloyl-butyloxy-trihexyloxytriphenylen wurden mit 3,02 g 50 %iger wäßriger Kaliumhydroxidlösung und 40 ml Ethanol versetzt und 10 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung auf Eiswasser gegeben, das ausgefallene Produkt mit Methylbutylether extrahiert, die etherische Phase mit Wasser gewaschen nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethanol im Verhältnis 4:1) gereinigt. Es wurde 2,2 g farblose Kristalle erhalten.
Die Analyse mittels ^{1}-H-NMR ergab eine durchschnittliche Substitution des Triphenylenkerns mit 3 Hexahexyloxyseitenketten und 3 4'-Hydroxybutyloxyseitenketten.

c) Darstellung von statistisch substituierten Tri-4'-acryloylbutyloxy-trihexyloxytriphenylen

1,85 g (0,0023 mol) Tri-4'-hydroxy-butyloxy-trihexyloxytriphenylen werden mit 6,7 g (0,093 mol) Acrylsäure, 0,1 g 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol, 0,2 g p-Toluolsulfonsäure und 50 ml 1,1,2-Trichlorethan versetzt und 24 Stunden unter Rühren am Wasserabscheider gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung extrahiert und die organische Phase nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Laufmittel: Toluol/Ethanol im Verhältnis 1:1) gereinigt. Zum Produkt wurde Ethanol gegeben und die Ethanolphase bei -30°C abdigeriert. Es wurden 1,35 g farbloses Öl erhalten. Die Analyse mittels ^{1}H-NMR ergab eine durchschnittliche Substitution

des Triphenylenkerns mit 3 Hexahexyloxyseitenketten und 3,4'-Acryloyl-butyloxyseitenketten.

Beispiel 4

Herstellung von 2,6,10-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen (I) und 2,6,11-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen (II) (Variante 1)

a) 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen

Ausgehend vom 2,3,6,7,10,11-Hexapentyloxytriphenylen, das durch Alkylierung von 2,3,6,7,10,11-Hexahydroxy- bzw. 2,3,6,7,10,11-Hexaacetoxytriphenylen nach bekannten Verfahren hergestellt werden konnte, wurden die beiden Isomere 2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen durch dreifache Etherspaltung mit 9-Brom-9-borabicyclo[3,3,1]nonan in Methylenchlorid hergestellt.

In einem mit Argon gespülten Dreihalskolben wurden hierzu 3,0 g 2,3,6,7,10,11-Hexapentyloxytriphenylen in 30 ml Dichlormethan gelöst und langsam 18,1 ml einer 1-molaren 9-Brom-9-borabicyclo[3,3,1]nonanlösung in Methylenchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde anschließend 30 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor 1,1 ml Ethanolamin vorsichtig zugegeben wurden. Nach einigen Minuten wurden weiteres Dichlormethan und Wasser zugegeben und das Produkt ausgeschüttelt. Die produkthaltige Dichlormethanphase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Dichlormethan abdestilliert. Gereinigt und getrennt wurden die beiden Isomere durch eine säulenchromatographische Reinigung mit dem Laufmittel Dichlormethan/Hexan im Verhältnis 3:2 und reinem Dichlormethan. Insgesamt wurden zwei weiße Pulver in einer Ausbeute von 1,82 g (80,7 % der Theorie) erhalten. Die Ausbeute an symmetrischen Produkt (2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen) betrug 0,81 g (35,9 %) und die Ausbeute am unsymmetrischen Produkt (2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen) betrug 1,01 g (44,8 %). Beide Isomere wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie charakterisiert.
2,6,10-Trihydroxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen: k_1 120,5°C k_2 140°C i
2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen: k 146°C i

b) 2,6,10-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen

700 mg (1,31 mmol) 2,6,11-Trihydroxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen und 0,819 g (5,89 mmol) Brompropanol wurden in 10 ml 2-Pentanon gelöst. Nach Zugabe von 5,5 g Kaliumcarbonat und 40 mg Kaliumiodid erhitzte man für 6 Stunden auf 80°C (Ölbadtemperatur). Dann wurde die Reaktionsmischung zum Abtrennen der unlöslichen anorganischen Bestandteile filtriert und mit Aceton gewaschen. Abdestillieren der Lösungsmittel und anschließende Chromatographie über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Essigester im Verhältnis 1 1:1,2 ergab 412 mg (44,4 % d.Th.) weißes Produkt.
$R_f(CH_2Cl_2/MeOH: 10/1) = 0,50$; Phasenverhalten: k 86 296 D_h 110 i:
EA: $C_{42}H_{60}O_9$ (M_w = 708,93): Ber. C: 71,16 %, H: 8,53 %, gef. C: 70,46 %, H: 8,43 %, ^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8,0-7,73 (m, 6H, $H_{arom.}$), 4,41 (t, 6H, $OCH_2CH_2CH_2OH$, J = 5,7 Hz), 4,23-4,15 (m, 6H, $OCH_2(CH_2)_3CH_3$), 3,96 (t, 6H, $OCH_2CH_2CH_2OH$, J = 4,9 Hz), 2,95 (s, 3H, OH), 2,23-2,15 (m, 6H, $OCH_2CH_2CH_2OH$), 2,00-1,87 (m, 6H, $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH_3$), 1,58-1,34 (m, 12H, $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH_3$), 0,95 (t, 15H, CH_3, J = 6,9 Hz); FD-MS: m/z: 708,4 $[M]^{\cdot+}$.

Analog dieser Vorschrift wurde auch das symmetrisch substituierte 2,6,10-Tri-3'-hydroxy-propyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen in 40 %iger Ausbeute erhalten.

c) 2,6,10-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen

500 mg (0,71 mmol) 2,6,11-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen, 1,5 ml Triethylamin und eine Spatelspitze 2,6-Di-tert.butyl-p-Kresol wurden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden unter Eiskühlung und Argonatmosphäre 210 mg (2,33 mmol) Acrylsäurechlorid (gelöst in 3 ml Dichlormethan) zugetropft. Es wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 Stunden gerührt. Danach verdünnte man mit 20 ml Dichlormethan und extrahierte mit 1-normaler Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser. Nach Abziehen des Lösungsmittels erfolgte eine chromatographische Reinigung über Kieselgel mit dem Laufmittel Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 60:1 und daran anschließend wurde aus Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute an weißem

2,6,11-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen betrug 129,4 mg (21,1 % d. Th.).

$R_f(CH_2Cl_2/MeOH\ 300:1)=0,34$; Smp.: 68°C;
EA.: $C_{51}H_{66}O_{12}$ (M_w=871,08); Ber. C: 70,32 %, H: 7,64 %, gef. C: 69,92 %, H: 7,23 %;
^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$); δ (ppm)=7,84 + 7,81 (2 x s, 6H, $H_{arom.}$), 6,41 (dd, 3H, $COCH=C\underline{H}_2$) J_{trans}=17,3 Hz, J_{gem}=1,5 Hz), 6,13 (dd, 3H, $COC\underline{H}=CH_2$, J_{cis}=10,3 Hz, J_{trans}=17,2 Hz), 5,81 (dd, 3H, $COCH=C\underline{H}_2$, J_{cis}=10,3, J_{gem}=1,5 Hz), 4,47 (t, 6H, $OC\underline{H}_2(CH_2)_2OCO$, J=6,3 Hz), 4,32 (t, 6H, $O(CH_2)_2C\underline{H}_2OCO$, J=6,1 Hz), 4,21 (t, 6H, $OC\underline{H}_2(CH_2)_3CH_3$, J=6,6 Hz), 2,36-2,23 (m, 6H, $OCH_2C\underline{H}_2CH_2O$), 2,00-1,86 (m, 6H, $OCH_2C\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$), 1,61-1,34 (m, 12H, $OCH_2CH_2(C\underline{H}_2)_2CH_3$), 0,95 (t, 9H, $CH_2C\underline{H}_3$, J=6,9 Hz);
FD-MS: m/z: 870,5$[M]^{\cdot+}$

Analog dieser Vorschrift wurde auch das symmetrisch substituierte 2,6,10-Tri-3'-acryloylpropyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen in 26 %iger Ausbeute erhalten.

Beispiel 5

2,6,10-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Tri-3'-acryloyl-propyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen (Variante 2)

a) 1-Hydroxy-2-pentyloxybenzol

137,64 g (1,25 mol) Brenzcatechin und 188,63 g (1,25 mol) 1-Brompentan wurden nach Zugabe von 95,1 g (0,69 mol) Kaliumcarbonat und 321,2 g Methyl-isobutylketon 23 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Methyl-isobutylketon unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde der ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum über eine kurze Kolonne fraktioniert destilliert. Dabei wurden bei 5 mbar und einer Siedetemperatur von 88-92°C 127,3 g 1-Hydroxy-2-pentyloxybenzol erhalten.

b) 1-3'-Hydroxy-propyloxy-2-pentyloxybenzol

124 g (0,69 mol) 1-Hydroxy-2-pentyloxybenzol und 100,8 g (0,69 mol) wurden nach Zugabe von 50,1 g (0,36 mol) Kaliumcarbonat und 115,6 g Methyl-isobutylketon 40 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Methylisobutylketon unter Vakuum abdestilliert. Anschließend wurde der ölige Rückstand im

Ölpumpenvakuum über eine kurze Kolonne fraktioniert destilliert. Dabei wurden bei 5 mbar und einer Siedetemperatur von 140-148°C 78,2 g 1-3'-Hydroxy-propyloxy-2-pentyloxybenzol erhalten.

c) 2,6,10-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen und 2,6,11-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen

1 g (4,2 mmol) 1-3'-Hydroxy-propyloxy-2-pentyloxybenzol wurde in 5 ml Dichlormethan unter Argonatmosphäre gelöst. Nach der portionsweisen Zugabe von 1,59 g (9,8 mmol) Eisen-(III)-chlorid wurde mit 3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf 50°C Ölbadtemperatur erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde nach 2 Stunden abgekühlt und durch Zugabe von 5 ml Methanol beendet. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt mittels zweifacher Chromatographie gereinigt. Das Laufmittel war beim ersten Mal Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 30:1 und beim zweiten Mal Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 40:1. Dabei konnte das symmetrische 2,6,10-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,11-tripentyloxytriphenylen vollständig von dem unsymmetrischen 2,6,11-Tri-3'-hydroxypropyloxy-3,7,10-tripentyloxytriphenylen getrennt werden. Die Ausbeute betrug 543 mg für das unsymmetrische Produkt und 80 mg für das symmetrische Produkt.

Die anschließende Veresterung mit Acrylsäure wurde analog Beispiel 4 durchgeführt.

Beispiel 6

Eine Mischung aus Pentakispentyloxyacryloylpropyloxy-triphenylen (monofunktionell, flüssigkristallin) und Trispentyloxytris-acryloylpropyloxy-triphenylen (trifunktionell, nicht flüssigkristallin) wurde im Verhältnis 4:1 miteinander verschmolzen. Die Mischung wies diskotisch flüssigkristalline Eigenschaften auf. Nach Zusatz eines radikalischen Photoinitiators (1 mol-% Benzildimethylketal, z.B. Darocur® 1664 der Fa. CIBA-GEIGY AG) wurde die Mischung durch Bestrahlung mit UV-Licht einer Quecksilber-Mitteldruck- oder Hochdrucklampe bei einer Temperatur kurz unterhalb der Klärtemperatur des Monomerengemisches - also in der flüssigkristallinen Phase - vernetzend polymerisiert. Da die Orientierung der Moleküle in der Probe durch die Photopolymerisation nicht gestört wird, beobachtet man sowohl vor als auch nach der Polymerisation Photoleitung. Auch durch Aufheizen über den Klärpunkt des flüssigkristallinen vernetzten Copolymerisates und anschließendes Abkühlen ließ sich diese Orientierung nicht zer-

stören. Zusätzlich zeigte das Copolymerisat hervorragende Oberflächenbeschaffenheit und sehr gute mechanische Eigenschaften.

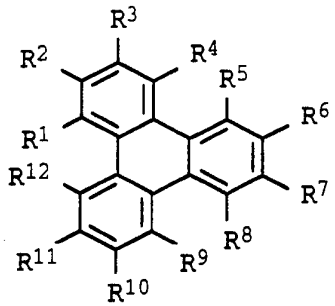
Vergleichsbeispiel

Eine Mischung aus 99 mol-% Pentakispentyloxy-acryloylpropyloxy-triphenylen (monofunktionell, flüssigkristallin) und 1 mol-% eines Photoinitiators (z.B. Benzildimethylketal wie Darocur® 1664) wurde im Isotropen bei 98°C verschmolzen. Die Mischung wies diskotisch flüssigkristallines Verhalten auf. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wurde die durch Abkühlen aus dem Isotropen hergestellte orientierte Phase polymerisiert.

Beim Abkühlen dieses Polymerisationsansatzes auf Raumtemperatur entmischte er sich in polymere und kristalline niedermolekulare Bereiche, die durch ihre ungenügende Orientierung den Photostrom nicht mehr leiteten.

Patentansprüche

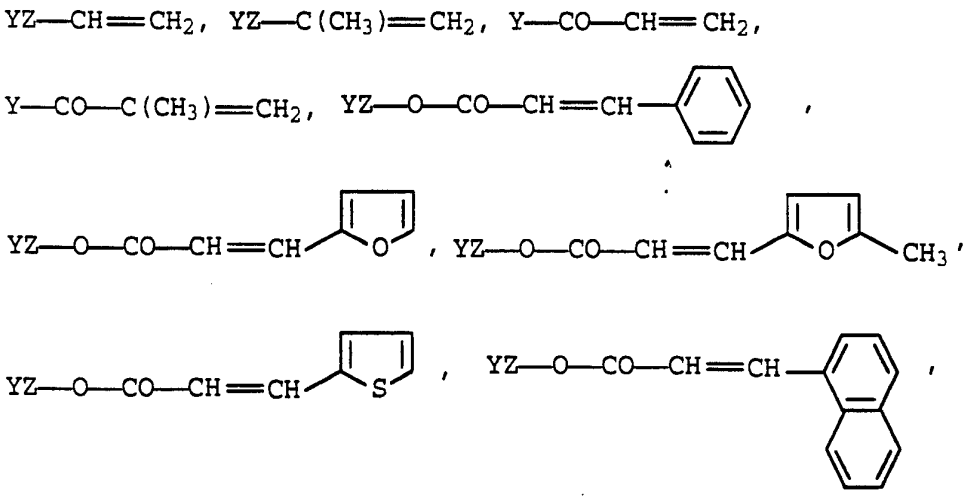
1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



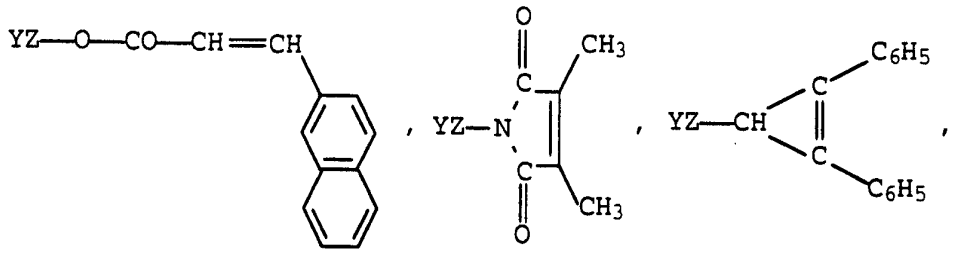
(I),

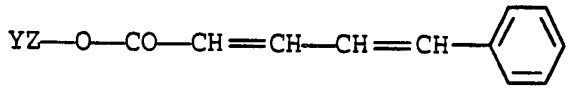
worin R^1 bis R^{12} untereinander gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, Halogen, Alkyl, X-Alkyl mit X = 0, S oder NH oder $N(Alkyl)_2$, jeweils mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, für derartige zusätzlich substituierte Alkylreste oder für Reste, die C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthalten, stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens drei der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die C-C-Doppelbindungen enthaltenden Reste solche der Formeln



sind.



oder 

sind, worin Y für O, S oder eine Einfachbindung und Z für $(CH_2)_n$ mit n = 1 bis 12 stehen.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlich substituierten 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylreste als Substituenten COOH, OH, NCO, NH_2, NHR^{13}, $N(R^{13})_2$ oder OR^{13} mit R^{13} = geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Aryl, Alkaryl, Oxaalkyl mit bis zu 4 Sauerstoffatomen in der Kette oder Thiaalkyl mit bis zu 4 Schwefelatomen in der Kette enthalten.

4. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß drei bis sechs der Reste R^1 bis R^{12} C-C-Doppelbindungen, C-C-Dreifachbindungen, Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen enthaltende Reste sind.

5. Verfahren zur Herstellung von diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch Polymerisation von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1, gegebenenfalls im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Verbindungen oder Oxiranyl- oder Thiiranylgruppen tragenden Verbindungen hergestellt werden.

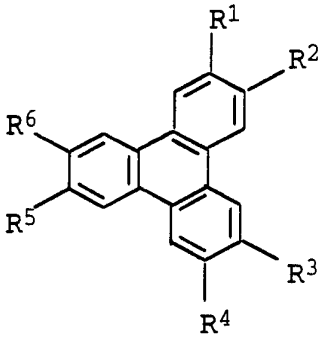
6. Verwendung der nach dem Verfahren gemäß Anspruch 5 hergestellten diskotisch flüssigkristallinen vernetzten Polymeren als Ladungstransportmaterialien.

7. Verwendung der Ladungstransportmaterialien nach Anspruch 6 in Photokopierern oder in Laserdruckern.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 03. April 1995 (03.04.95) eingegangen; ursprünglicher Anspruch 1 geändert; alle weiteren Ansprüche unverändert (1 Seite)]

Verbindungen der allgemeinen Formel I



I,

in der die Reste

R^1 bis R^6 unabhängig voneinander Halogen, Alkyl, $N(Alkyl)_2$ oder X-Alkyl sind, wobei X O,S oder NH bedeutet und mindestens drei der Reste R^1 bis R^6 eine Vinylether-, Acryloxyloxy- oder Methacryloyloxygruppe enthalten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 94/03649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C69/54 C09K19/38 C07C43/215 G03G5/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,38 27 046 (MERCK PATENT GMBH) 8 March 1990 see the whole document ---	1,3,4
X	TETRAHEDRON (TETRAB,00404020);91; VOL.47 (4-5); PP.791-8, UNIV. RENNES I;LAB. ELECTROCHIM. ORG.; RENNES; 35042; FR. (FR) Chapuzet J M et al 'The anodic trimerization of aromatic orthodiethers: new developments' see the whole document --- -/--	1-4

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 January 1995	02.02.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Beslier, L

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

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);91; VOL.113 (23); PP.8577-83, UNIV. MASSACHUSETTS;DEP. CHEM.; AMHERST; 01003; MA; USA (US) Collard D M et al 'Structure-property relationships for the thermal phase behavior of discotic liquid crystals: the effect of branching and unsaturation in the side chains of disklike molecules' see the whole document	1-4
X	POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (ACPPAY,00323934);92; VOL.33 (1); PP.1048-9, KENT STATE UNIV.;LIQ. CRYS. INST.; KENT; 44242; OH; USA (US) Shenouda L G et al 'Synthesis and properties of diacetylenic liquid crystals' see the whole document	1,3,4
X	LIQ. CRYST. ORDERED FLUIDS (LCOFDL,01465597);84; VOL.4,; PP.57-74, THOMSON-CSF;LAB. CENT. RECH.; ORSAY; 91401; FR. (FR) Le Barny P et al 'Some new thermotropic discogens' see the whole document	1-4
X	DE,A,33 46 980 (MERCK PATENT GMBH) 4 July 1985 see claims 1-5	1-4
A	EP,A,0 385 329 (BASF AG) 5 September 1990 see the whole document	1-7
A	US,A,4 865 762 (WILLI KREUDER) 12 September 1989 cited in the application see the whole document	1-7
P,X	MOL. CRYST. LIQ. CRYST. SCI. TECHNOL., SECT. A (MCLCE9,1058725X);94; VOL.238,; PP.39-45, KUMAMOTO UNIV.;DEP. APPLIED CHEM.; KUMAMOTO; 860; JAPAN (JP) Kurihara S et al 'Intra- and intermolecular photodimerization of a mesogenic triphenylene derivative having cinnamate groups: effects of orientation and mobility of the mesogenic molecules on the photoreaction behavior' see the whole document	1-4

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna' Application No
PCT/EP 94/03649

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3827046	08-03-90	NONE		
DE-A-3346980	04-07-85	DE-A-	3425261	16-01-86
		JP-A-	60169458	02-09-85
		US-A-	4631143	23-12-86
EP-A-0385329	05-09-90	DE-A-	3906527	06-09-90
		JP-A-	2292388	03-12-90
US-A-4865762	12-09-89	DE-A-	3334056	18-04-85
		DE-A-	3473294	15-09-88
		EP-A,B	0140133	08-05-85
		US-A-	4980081	25-12-90

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat es Aktenzeichen
PCT/EP 94/03649

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C69/54 C09K19/38 C07C43/215 G03G5/07

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,38 27 046 (MERCK PATENT GMBH) 8. März 1990 siehe das ganze Dokument ---	1,3,4
X	TETRAHEDRON (TETRAB,00404020);91; VOL.47 (4-5); PP.791-8, UNIV. RENNES I;LAB. ELECTROCHIM. ORG.; RENNES; 35042; FR. (FR) Chapuzet J M et al 'The anodic trimerization of aromatic orthodiethers: new developments' siehe das ganze Dokument --- -/--	1-4

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Januar 1995	02. 02. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Beslier, L

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	J. AM. CHEM. SOC. (JACSAT,00027863);91; VOL.113 (23); PP.8577-83, UNIV. MASSACHUSETTS;DEP. CHEM.; AMHERST; 01003; MA; USA (US) Collard D M et al 'Structure-property relationships for the thermal phase behavior of discotic liquid crystals: the effect of branching and unsaturation in the side chains of disklike molecules' siehe das ganze Dokument	1-4
X	POLYM. PREPR. (AM. CHEM. SOC., DIV. POLYM. CHEM.) (ACPPAY,00323934);92; VOL.33 (1); PP.1048-9, KENT STATE UNIV.;LIQ. CRYS. INST.; KENT; 44242; OH; USA (US) Shenouda L G et al 'Synthesis and properties of diacetylenic liquid crystals' siehe das ganze Dokument	1,3,4
X	LIQ. CRYST. ORDERED FLUIDS (LCOFDL,01465597);84; VOL.4,; PP.57-74, THOMSON-CSF;LAB. CENT. RECH.; ORSAY; 91401; FR. (FR) Le Barny P et al 'Some new thermotropic discogens' siehe das ganze Dokument	1-4
X	DE,A,33 46 980 (MERCK PATENT GMBH) 4. Juli 1985 siehe Ansprüche 1-5	1-4
A	EP,A,0 385 329 (BASF AG) 5. September 1990 siehe das ganze Dokument	1-7
A	US,A,4 865 762 (WILLI KREUDER) 12. September 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-7
P,X	MOL. CRYST. LIQ. CRYST. SCI. TECHNOL., SECT. A (MCLCE9,1058725X);94; VOL.238,; PP.39-45, KUMAMOTO UNIV.;DEP. APPLIED CHEM.; KUMAMOTO; 860; JAPAN (JP) Kurihara S et al 'Intra- and intermolecular photodimerization of a mesogenic triphenylene derivative having cinnamate groups: effects of orientation and mobility of the mesogenic molecules on the photoreaction behavior' siehe das ganze Dokument	1-4

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03649

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-3827046	08-03-90	KEINE		
DE-A-3346980	04-07-85	DE-A-	3425261	16-01-86
		JP-A-	60169458	02-09-85
		US-A-	4631143	23-12-86
EP-A-0385329	05-09-90	DE-A-	3906527	06-09-90
		JP-A-	2292388	03-12-90
US-A-4865762	12-09-89	DE-A-	3334056	18-04-85
		DE-A-	3473294	15-09-88
		EP-A,B	0140133	08-05-85
		US-A-	4980081	25-12-90